

## TESE DE DOUTORADO

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

# ADSORÇÃO DE GASES EM CARVÃO ATIVADO DE CELULIGNINA

Aluno: Álvaro Guedes Soares  
Orientador: Prof. Dr. Daltro Garcia Pinatti

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Daltro Garcia Pinatti (Orientador)	UNICAMP
Prof. Dr. Mário Bica de Moraes	UNICAMP
Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo	UNICAMP
Prof. Dr. Carlos Alberto Baldan	FAENQUIL - DEMAR
Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon	UNICAMP – IQ

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

<b>So11a</b>	<b>Soares, Álvaro Guedes</b> <b>Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina /</b> <b>Álvaro Guedes Soares. -- Campinas, SP: [s.n], 2001</b>  <b>Orientador: Daltro Garcia Pinatti</b> <b>Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas,</b> <b>Instituto de Física “Gleb Wataghin”.</b>  <b>1. Carbono ativado; 2. Gases absorção e adsorção;</b> <b>3. Peneiras Moleculares; I. Pinatti, Daltro Garcia.</b> <b>II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de</b> <b>Física “Gleb Wataghin” III. Título</b>
--------------	--



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DO SR. ÁLVARO GUEDES SOARES – RA 895023, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 09 DE JANEIRO DE 2001.

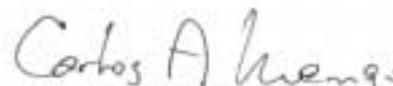
**COMISSÃO JULGADORA:**

  
Prof. Dr. Daltro Garcia Pinatti  
(orientador do candidato) DEMAR/FAENQUIL

  
Prof. Dr. Carlos Alberto Baldan  
DEMAR/FAENQUIL

  
Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon  
IQ/UNICAMP

  
Prof. Dr. Mário Antonio Bica de Moraes  
IFGW/UNICAMP

  
Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo  
IFGW/UNICAMP



## DEDICATÓRIA

*Dedico esta tese a minha mãe Nair Guedes Soares, in memoriam, por todo seu carinho e dedicação na educação e formação dos filhos.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Daltro G. Pinatti por tudo que me ensinou no transcorrer deste trabalho, não apenas no contexto científico – tecnológico, mas apresentando fantásticos pensamentos nas mais diversas áreas do conhecimento humano. Este convívio me propiciou grande enriquecimento cultural, além de crescimento pessoal e profissional.

Ao Grupo Peixoto de Castro (GPC) pelo apoio e arrojo, criando há mais de dez anos uma empresa de pesquisa, a RM - Materiais Refratários, para dar suporte ao desenvolvimento do Programa BEM – Biomassa – Energia – Materiais. É um fato raro no Brasil que deve servir de exemplo à iniciativa privada do país. Grande parte dos trabalhos aqui apresentada foi feita no laboratório da RM.

Ao Instituto de Física Gleb Wataghin - IFGW – UNICAMP, seus professores, alunos e técnicos pelo apoio dispensado para o enriquecimento do conteúdo deste trabalho e para minha formação profissional.

Ao Laboratório de Materiais Carbonosos – UNIMEP, na pessoa do Prof. Dr. Aparecido do Reis Coutinho e de seus alunos Paulo A. Pavani, Flávia A. Almeida e Manoel Orlando A. Mendez, pela colaboração na execução das medidas BET das amostras deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon, do Instituto de Química da UNICAMP pelas frutíferas discussões a respeito de Química Quântica que enriqueceram este trabalho.

A Antônio Pinelli – Criotécnica Peças e Serviços em Criogenia Ltda, com quem dividi os esforços na construção do PSA instalado na Central de Criogenia – IFGW.

Aos amigos Isaías de Oliveira e Daniele L. Santana pela colaboração nos trabalhos de laboratório e Érica L. Romão pela ajuda na edição da tese.

Ao meu pai Ulisses Silva Soares, a minha esposa Rosemeire, meus filhos Ana Carolina e Rafael, minhas irmãs Florência e Márcia e a todos meus amigos pelo apoio e carinho.

## RESUMO

O Programa BEM Biomassa – Energia – Materiais é fundamentado na aplicação da ciência e tecnologia de metais refratários para fabricação de reatores químicos para processamento de biomassa. A finalidade do programa é explorar o potencial produtor de biomassa do Brasil, o maior país tropical do planeta, para resolver, de maneira auto-sustentada, dois grandes problemas brasileiros que são a escassez de energia e de matérias-primas para a indústria química. O Programa BEM produz duas “commodities”, a Celulignina, um combustível catalítico aplicado para a geração de energia térmica e elétrica, e o Pré-hidrolisado, posteriormente convertido em Furfural, que é precursor de inúmeros produtos químicos.

O programa BEM tem como premissa o respeito ao meio ambiente, desenvolvendo processos auto-sustentados, tanto do ponto de vista financeiro, quanto do ponto de vista de recursos naturais e ambientais. A aplicação de carvões ativados tem, então, importância fundamental: carvões ativados são amplamente empregados industrialmente para tratamento da água, efluentes e de emissões gasosas. Carvões ativados especiais, com extremo controle da porosidade a nível molecular, conhecidos como Peneiras Moleculares de Carbono, são empregados na separação de misturas gasosas e possibilitam aumentar o teor de oxigênio do ar atmosférico (tratamento de esgoto, geração de energia por magnetohidrodinâmica – MHD) e a separação do CO<sub>2</sub> de gás de combustão para posterior compressão, liquefação e comercialização. O CO<sub>2</sub> dos gases de combustão de celulignina é quimicamente puro.

Esta tese nasceu no contexto do domínio da ciência fundamental destes materiais carbonosos e do aprendizado da tecnologia de fabricação de reatores herméticos de média temperatura e da engenharia de aplicação de plantas de separação de misturas gasosas.

É apresentado um novo tratamento baseado no formalismo da química quântica computacional para o estudo de difusão dos gases N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub> em peneiras moleculares de carbono. Considera-se um modelo de poro formado por duas superfícies planas paralelas, cada qual constituída por quatro anéis de benzeno condensados, e é calculada a entalpia de formação do sistema poro + gás variando a distância de separação dos planos. Os resultados estão em concordância com resultados experimentais.

No processo de pré-hidrólise, o açúcar produzido é expelido da parede celulósica de forma extremamente abrupta: é um processo eruptivo que origina uma macroporosidade nesta parede.

A ativação da celulignina com vapor d'água gera carvões ativados com área superficial específica semelhante aos carvões comerciais. Posterior bloqueamento dos poros através da deposição química de vapores provenientes do craqueamento de hidrocarbonetos e nova reativação controlada, resultam em microporosidade seletiva para O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, e CO<sub>2</sub> em níveis equiparáveis às peneiras moleculares obtidas a partir de carvões minerais. Considerando a simplicidade e baixo custo deste processo, espera-se uma significativa contribuição à tecnologia de separação e purificação de gases.

## ABSTRACT

The BEM Programme Biomass – Energy – Materials is based on the application of refractory metals science and technology for the manufacturing of chemical reactors for biomass processing. The subject of the programme is to explore, in a self-sustained way, the potential for biomass production of Brazil, the biggest tropical country of planet, in order to solve two big Brazilian problems that are the scarcity of energy supply and raw materials for the chemical industry. The BEM Programme produces two commodities, the Cellulignin, a catalytic fuel used for thermal and electrical energy generation and the Prehydrolysed, further converted into Furfural, a precursor of several chemical products.

The Programme has as a premise the respect to the environment with economic rentability. The application of activated carbons is of fundamental importance: activated carbons are industrially used for treatment of water, liquid effluents and gaseous emissions. Special activated carbons with extreme control of porosity at molecular level, the so called Carbon Molecular Sieves, are used in gas mixture separation, allowing an increasing in the oxygen level of atmospheric air (sludge treatment and magnetohydrodynamics - MHD energy generation). They promote the separation of CO<sub>2</sub> of combustion gas for compression, liquefaction and commercialization. The CO<sub>2</sub> coming from the combustion of cellulignin is chemically pure.

This thesis was born in the context of dominating the fundamental science of carbonaceous materials and learning of manufacturing technology of high temperature hermetic reactors and application engineering of gases plants separation.

Its is show a new treatment based on the computational quantum chemistry formalism to study the gas diffusion of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO at carbon molecular sieves. It is taken a porous model formed by two parallel planar surfaces each one consisting of four condensed benzen rings and it is calculated the entalpy of formation of the system pore + gas varying the distance between the plans. The results are in agreement with the experimental results.

In the prehydrolysis, the sugar product is expelled out of the cellulosic wall by an abrupt way like an eruptive process that originates a macroporosity in this wall.

The activation with steam generates an activated carbon with a specific superficial area like the commercial carbons. A subsequent blocking of the porous by chemical vapor deposition derived from the hydrocarbon craking and a new controlled reactivation result in a selective microporosity for O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, equivalent to the commercial carbon molecular sieves.

Considering the simplicity and low cost of the process it is expected a significant contribution to the technology of gas separation and purification.

# ÍNDICE

	Página
Lista de Siglas	xi
Lista de Símbolos	xii
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvi
1 – Introdução	1
2 – Objetivo	5
3 – Justificativa para o Trabalho	6
4 – Revisão Bibliográfica	9
4.1 - Processos de Fabricação de Carvões Ativados (CA)	9
4.2 – Fornos Industriais para Fabricação de CA	13
4.3 - Produtos e Aplicações (Carvão, Óleo e Gases)	15
4.4 - Estrutura de Poros de CA	18
4.5 - Modelos de Poros para CA	22
4.6 - Difusão gasosa em CA	26
4.6.1 – Aspectos Gerais - Permeabilidade	26
4.6.2 - Difusão Gasosa em Meios Porosos de Misturas com Constituintes Semelhantes	29
4.6.3 - Difusão Gasosa em CA	30
4.7 – Adsorção	33
4.7.1 - Aspectos Gerais	33
4.7.2 - Adsorção Estática	35
4.7.3 - Adsorção Dinâmica	42
4.8 - Deposição Química de Vapores (DQV) em Meios Porosos (CA)	46
4.9 - Princípio de Funcionamento e Técnica de Fabricação de Peneiras Moleculares de Carbono (PMC).	50

4.10 - Processos Industriais de Fabricação de PMC	53
5 – Materiais e Métodos	55
A - Teoria	
5.A.1 – A Estrutura da Madeira	55
5.A.2 – Modelo para Estimativa da Área Superficial da Madeira	60
5.A.3 - Abertura da Biomassa pelo Processo de Pré-hidrólise Ácida	63
B – Experimental (descrição dos equipamentos)	
5.B.1 - Reator de Pré-hidrólise Ácida Piloto	65
5.B.2 - Forno de Pirólise de Laboratório	68
5.B.3 - Forno de Pirólise Piloto	70
5.B.4 - Forno Rotativo de Ativação + DQV de Laboratório	71
5.B.5 - Sistema de Medida de Adsorção Dinâmica	75
5.B.6 – Medida do Número de Iodo	78
6 – Resultados Teóricos e Experimentais	80
A – Resultados Teóricos	
6.A.1 – Modelamento Quântico da Difusão de Gases em Peneiras Moleculares de Carbono	80
B – Resultados Experimentais	
6.B.1 - Reações de Pré-hidrólise Ácida	88
6.B.2 – Carbonização da Celulignina	96
6.B.3 – Ativação da Celulignina	101
6.B.4 – DQV em CA de Celulignina	104
6.B.5 - Medida de Adsorção Dinâmica	106
6.B.5.A – Memorial de cálculo da separação do $N_2/O_2$ do ar através de um PSA operando com PMC-BF, CA-CL, PMC-CL e CA-coco	113
6.B.5.B – Memorial de calculo do enriquecimento do $CO_2$ dos gases de combustão através de um PSA operando com CA-CL e PMC-CL.	117
6.B.6 – Caracterização do Alcatrão da Pirólise de Celulignina e Madeira	119
7 – Conclusões	123
8 – Apêndices	
I - Desenvolvimento da Engenharia Operacional de Sistema “Pressure Swing Adsorption” (PSA)	126
II - Viabilidade Técnica-econômica para processos PSA	131
9 - Bibliografia	132

## LISTA DE SIGLAS:

AWWA	American Water Works Association
BET	Teoria de adsorção Brunauer, Emmett e Teller
CA	Carvão Ativado
CCC	Carbonato de Cálcio Cristalino
CL	Celulignina
CPD	“Critical Pore Diameter”
DIN	Deutsche Industrie Norm
DQV	Deposição Química de Vapores
DSC	"Differential Scanning Calorimetry" - Calorimetria de Varredura Diferencial
DTA	"Differential Thermal Analysis" - Análise Termo Diferencial
FF	Furfural
GN	Grafite Naturais
IQV	Infiltração de Vapores Químicos
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LJ	Lennard-Jones
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MHD	Magneto-Hidro-Dinâmica
NI	Número de Iodo
PAN	Poliacrilonitrilo
PMC	Peneira Molecular de Carbono
PMZ	Peneira Molecular de Zeolita
PSA	“Pressure Swing Adsorption” – Adsorção por Alternância de Pressão
PVC	Cloreto de Polivinil
sccm	Standar cubic centimeter per minute
SFS	Sacarificação e Fermentação Simultâneas
TBS	Tonelada de Biomassa Seca
TGA	"Thermal Gravimetric Analysis" - Analise Termo Gravimétrica
ZTM	Zona de Transferência de Massa

## LISTA DE SÍMBOLOS

$D$	Dimensão média de um duto
$\lambda$	Livre caminho médio da molécula gasosa
$C_T$	Concentração gasosa
$\sigma_c$	Diâmetro cinético da molécula gasosa
$k$	Constante de Boltzman = $1,38 \times 10^{-23}$ J/K
$p$	Pressão em Pa
$p_o$	Pressão de saturação do vapor
$R$	Constante dos gases ideais
$T$	Temperatura absoluta
$a_m$	Área média ocupada por uma molécula do adsorvido
$L$	Número de Avogrado
$\rho$	Densidade do gás
$v^{esc}$	Velocidade de escoamento do gás
$\eta$	Viscosidade do gás
$\lambda_x$	Comprimento de onda do raio X incidente sobre o material.
$\theta$	Ângulo de difração de Bragg
$B_{(hk)}$ e $B_{(00l)}$	São as larguras das linhas (em radianos), medida na altura do ponto médio entre o ponto de máxima intensidade e a base
$P$	Permeabilidade do gás em um meio poroso
$D$	Difusibilidade do gás em um meio poroso
$S$	Solubilidade do gás em um meio poroso
$L_a$	Diâmetro médio do cristalite de carvão
$L_c$	Altura média do cristalite de carvão
$d_{00l}$	Distância interplanar do cristalite de carvão
$n_{crist}$	Número de planos gráficos no cristalite de carvão

## LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1.1	Concentração de CO <sub>2</sub> na atmosfera em função do tempo. Dados obtidos por análise de bolhas de ar aprisionada em geleira da Antártida e da Groelândia <sup>[Daly-89]</sup> .	2
Figura 1.2	Maior e menor estimativas para Produção Mundial de Petróleo indicando menos de 100 anos de abastecimento <sup>[Cary-98]</sup> .	2
Figura 1.3	Esquema de processamento da biomassa do Programa BEM.	4
Figura 3.1	Diagrama H/C X O/C para vários precursores.	7
Figura 4.1	Distribuição diferencial de tamanhos de poros em diferentes tipos de carvão ativado.	12
Figura 4.2	Esquema de Fornos para fabricação de Carvões Ativados: A) Forno Rotativo, B) Forno de Múltiplas Bandejas, C) Forno de Coluna Vertical, D) Forno de Leito Fluidizado.	14
Figura 4.3	Esquema da estrutura de Carvões Ativados proposto por Stoeckli.	19
Figura 4.4	Modelo da estrutura turboestrática de carvões proposto por Warren e Biscoe para materiais grafitizáveis, parcialmente grafitizáveis e não grafitizáveis.	20
Figura 4.5	Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.	23
Figura 4.6	Formação dos microporos segundo modelo de Kanebo.	24
Figura 4.7	Tipos de microporos segundo o modelo de Kanebo.	25
Figura 4.8	Formação dos microporos segundo modelo Laine.	25
Figura 4.9	Caracterização da permeabilidade de diversos gases em meios porosos.	26
Figura 4.10	Esquema do processo de liquefação de hélio Collins.	28
Figura 4.11	Capacidade de Adsorção x Ponto de ebulição para diferentes gases.	28
Figura 4.12	Esquema de Membrana de Material Carbono.	28
Figura 4.13	Perfil da energia potencial para um átomo adsorvido em um poro tipo fenda.	32
Figura 4.14	Esboço do potencial de interação do sistema PMC-gás. E <sub>1</sub> é a energia de admissão no poro e E <sub>2</sub> é a energia de difusão ao longo do poro.	33

Figura 4.15	Superfície representativa da capacidade de adsorção de um adsorvente em função da temperatura e pressão.	35
Figura 4.16	Isotermas típicas.	36
Figura 4.17	Curvas de $n/n_m \times p/p^0$ , calculadas da equação BET para diferentes valores de $c$ : (A) $c = 1$ , (B) $c = 11$ , (C) $c = 100$ , (D) $c = 10\ 000$ .	39
Figura 4.18	Representação do preenchimento das monocamadas em um sólido poroso.	41
Figura 4.19	Esquema de leito adsorvente.	43
Figura 4.20	Superfície de adsorção dinâmica em um processo isotérmico.	45
Figura 4.21	Superfície de adsorção dinâmica em um processo adiabático.	45
Figura 4.22	Esquema do fenômeno de Deposição Química de Vapores.	47
Figura 4.23	Caracterização da Taxa de deposição de coque nos poros tipo fenda em processo de Infiltração Química de Vapores.	50
Figura 4.24	Formação de microporos em Peneiras Moleculares de Carbono segundo o modelo de Do.	52
Figura 5.1	Representação das camadas constituintes da parede celular e micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV de <i>Pinus pungens</i> <sup>[Morey-80]</sup> .	56
Figura 5.2	Estruturas planares da Hemicelulose, Celulose e Lignina.	58
Figura 5.3	Distribuição porcentual dos polímeros constituintes da parede celular.	58
Figura 5.4	Esquema da organização das fibras de celulose na parede celular.	59
Figura 5.5	Regiões cristalinas e amorfas nas micelas.	60
Figura 5.6	Modelo de Estrutura Celular Hexagonal da Biomassa.	61
Figura 5.7	Esquema da hidrólise completa da biomassa em dois estágios.	63
Figura 5.8	Cinética de decomposição da biomassa pelo Processo de Pré-hidrólise.	64
Figura 5.9	Reator de Pré-hidrólise Ácida Piloto (300 kg de biomassa/reação).	65
Figura 5.10	Esquema do Reator Industrial de Pré-hidrólise – RM.	67
Figura 5.11	Esquema do reator de pirólise de laboratório.	68
Figura 5.12	Esquema do reator de pirólise piloto.	70

Figura 5.13	Esquema do reator rotativo de ativação e DQV de laboratório.	71
Figura 5.14	Calibração do fluxômetro de N <sub>2</sub> .	73
Figura 5.15	Calibração da vazão de vapor de água arrastado para um dado valor de fluxo de gás nitrogênio de arraste.	73
Figura 5.16	Esquema do sistema para medida de adsorção dinâmica.	77
Figura 6.1	Difusão duma molécula gasosa (N <sub>2</sub> ) no plano central da cavidade formada por dois planos basais de grafite compostos por 4 anéis de benzeno condensados. A origem dos eixos x e y indicados na figura acima será tomada como sendo (0, 0).	83
Figura 6.2	Entalpia de formação ( $\Delta H_{\text{form}}$ , em kcal/mol) do sistema N <sub>2</sub> /PMC para difusão do gás nas direções x(a) e y(b). O poro da PMC é composto por dois planos basais com 4 anéis de benzeno condensados cada. A distância de separação entre os planos basais (2d) é variada de 0.48 a 0.61 nm.	83
Figura 6.3	Entalpia de formação ( $\Delta H_{\text{form}}$ , em kcal/mol) do sistema O <sub>2</sub> /PMC para difusão do gás nas direções x(a) e y(b). O poro da PMC é composto por dois planos basais com 4 anéis de benzeno condensados cada. A distância de separação entre os planos basais (2d) é variada de 0.48 a 0.61 nm.	84
Figura 6.4	Entalpia de formação ( $\Delta H_{\text{form}}$ , em kcal/mol) do sistema H <sub>2</sub> /PMC para difusão do gás nas direções x(a) e y(b). O poro da PMC é composto por dois planos basais com 4 anéis de benzeno condensados cada. A distância de separação entre os planos basais (2d) é variada de 0.48 a 0.61 nm.	84
Figura 6.5	Entalpia de formação ( $\Delta H_{\text{form}}$ , em kcal/mol) do sistema CO <sub>2</sub> /PMC para difusão do gás nas direções x(a) e y(b). O poro da PMC é composto por dois planos basais com 4 anéis de benzeno condensados cada. A distância de separação entre os planos basais (2d) é variada de 0.48 a 0.61 nm.	85
Figura 6.6	Entalpia de formação ( $\Delta H_{\text{form}}$ , em kcal/mol) do sistema CO/PMC para difusão do gás nas direções x(a) e y(b). O poro da PMC é composto por dois planos basais com 4 anéis de benzeno condensados cada. A distância de separação entre os planos basais (2d) é variada de 0.48 a 0.61 nm.	85
Figura 6.7	Incremento das barreiras de atravessamento (E <sub>3</sub> ) em função da distância de separação dos planos basais 2d para os diversos gases estudados.	86
Figura 6.8	Incremento das barreiras de difusão interna (E <sub>2</sub> ) em função da distância de separação dos planos basais 2d para os diversos gases estudados.	87
Figura 6.9	Micrografia da celulignina. - Técnica: Microscopia eletrônica de Varredura – MEV Aparelho: Cambridge S4-10 (1975). Escala:A) 1mm ≈ 150 nm, B) 1mm ≈ 30 nm, C) 1mm ≈ 25 nm.	91

Figura 6.10	Decomposição da hemicelulose em xilose.	92
Figura 6.11	Gráfico do Grau Brix (teor de açúcar) em três reações de pré-hidrólise de madeira em função do tempo de reação.	92
Figura 6.12	Visualização do volume ocupado por estes dois monômeros de hemicelulose.	93
Figura 6.13	Produtos da pirólise de madeira e celulignina.	97
Figura 6.14	Medidas de TGA em madeira precursoras e na celulignina de ½, 1 e 2 horas.	99
Figura 6.15	Medidas de DTA em madeira precursoras e na celulignina de ½, 1 e 2 horas.	100
Figura 6.16	Medidas de DSC em madeira precursoras e na celulignina de ½, 1 e 2 horas.	100
Figura 6.17	Curva de ativação com vapor de água da celulignina 1/2 hora em função do fluxo de nitrogênio carreador.	101
Figura 6.18	“Grau de Queima” (burn-off) da madeira e da celulignina em função do tempo.	102
Figura 6.19	Área superficial específica e Número de Iodo em função do tempo de ativação para madeira e celulignina.	103
Figura 6.20	Bloqueamento dos poros de celulignina ativada com Cis-2-buteno e furfural.	105
Figura 6.21	Curvas de Adsorção Dinâmica	107/112
Figura AI.1	Fotografia do sistema PSA construído na Central de Criogenia - IFGW.	127
Figura AI.2	Capacidade de adsorção em função do tempo em regime de adsorção dinâmica.	129
Figura AI.3	Esquema da planta PSA de dois leitos.	129
Figura AI.4	Ciclo de operação de uma planta PSA de dois leitos.	130
Figura AI.5	Consumo de Ar e de energia elétrica por Nm <sup>3</sup> de nitrogênio gasoso produzido de uma planta PSA de dois leitos.	130
Figura AII.1	Tecnologia de separação da mistura gasosa N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> mais apropriada em função da capacidade de produção e teor de pureza desejado.	131

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Fórmulas químicas dos vários materiais carbonosos.	8
Tabela 4.1	Dados típicos de diferentes tipos de carvões em aplicações de tratamento de água.	17
Tabela 4.2	Dados típicos de diferentes tipos de carvões em aplicações com gases/ar.	18
Tabela 4.3	Mudança nas propriedades físicas de madeiras duras na carbonização a 600°C.	19
Tabela 4.4	Comparação entre as dimensões dos cristalites de Carvões Ativados (CA) com os cristais de Grafites Naturais (GN).	21
Tabela 4.5	Valores típicos de $N_k$ e $R_e$ nos diversos regimes de difusão gasosa	30
Tabela 5.1	Área superficial Específica da Biomassa	62
Tabela 5.2	Dados dos coeficientes do virial – Hirschfelder.	76
Tabela 6.1	Dados das Reações de Pré-Hidrólises de Madeira.	88
Tabela 6.2	Concentração de impurezas inorgânicas no Eucalyptus Grandis e na celulignina ( $\mu\text{g/g}$ ).	90
Tabela 6.3	Medidas BET e NI da madeira e da celulignina.	94
Tabela 6.4	Produtos da pirólise de madeira e celulignina.	96
Tabela 6.5	Medidas BET e NI da madeira e da celulignina carbonizadas a 380 e 850°C.	98
Tabela 6.6	Medidas BET e NI da madeira e da celulignina ativadas a 850 °C - vapor.	103
Tabela 6.7	Parâmetros utilizados nos experimentos de bloqueamento de CA.	104
Tabela 6.8	Medidas BET e NI da celulignina bloqueadas.	105
Tabela 6.9	Medidas BET e NI das amostras preparadas para medida de adsorção dinâmica.	106
Tabela 6.10	Massa de carvão contida do leito do PSA construído no IFGW.	113
Tabela 6.11	Massa disponível de $O_2$ e de $N_2$ no tanque do PSA no período de adsorção	114
Tabela 6.12	Valores de $C_{Carvão}^{O_2}$ e $C_{Carvão}^{N_2}$ medidos em $t = 30$ segundos	114
Tabela 6.13	Valores de $M_{O_2}^{ads}$ e $M_{N_2}^{ads}$ para os quatro carvões considerados	115
Tabela 6.14	Massa disponível de $CO_2$ e de $N_2$ no tanque do PSA no período de adsorção	117

Tabela 6.15	Valores de $C_{Carvão}^{CO_2}$ e $C_{Carvão}^{N_2}$ medidos em $t = 30$ segundos	118
Tabela 6.16	Valores de $M_{CO_2}^{ads}$ e $M_{N_2}^{ads}$ para os dois carvões considerados	118
Tabela 6.17	Identificação dos principais componentes do alcatrão da madeira e da celulignina.	121
Tabela AI.1	Processos Industriais de separação de misturas gasosas e adsorventes empregados	126

# 1 - INTRODUÇÃO

Ainda hoje, a exploração do potencial da biomassa como combustível e matéria prima para insumos químicos não é significativa a nível mundial (1,76% para uso energético). Porém, é notório o aumento crescente dos investimentos nesta área. Duas são as razões principais para este fenômeno: A primeira é a pressão ambientalista pela substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis, objetivando a redução dos índices de emissão de gases carbônicos e o acúmulo crescente de CO<sub>2</sub> na atmosfera, conforme mostra a figura 1.1, que causa o desequilíbrio do clima terrestre conhecido por Efeito Estufa. Além disso, é conhecido o alto grau de contaminação ao meio ambiente provocado por combustíveis fósseis, tanto na fase de obtenção do combustível quanto no processo de combustão propriamente dito<sup>[Daly-94]</sup>. A segunda razão é a escassez do petróleo como fonte de geração de energia prevista para os próximos anos (figura 1.2) indicando uma tendência de se reservar esta matéria prima para a indústria petroquímica<sup>[Cary-98]</sup>. O autor apresenta duas estimativas para a produção mundial de petróleo. A estimativa superior indica que a produção mundial passa por um período de máxima capacidade e prevê um decaimento futuro (e conseqüentemente, elevação dos preços). Pela estimativa inferior, este período de produção máxima foi na década passada e a produção já é decrescente. Ambas as estimativas levam a uma previsão de diminuição na disponibilidade do produto como combustível e matéria prima. Estes dois fatores motivam a pesquisa e desenvolvimento da tecnologia de biomassa como fonte de energia e insumos químicos.

Uma tecnologia ideal para o aproveitamento da biomassa com o propósito de se obter uma fonte de energia renovável e produtos químicos, deve atender aos seguintes requisitos:

- Aproveitar integralmente toda biomassa processada;
- Não ser poluente;
- Ter baixo custo de capital;
- Ter baixo custo operacional (insumos, mão de obra, energia);
- Apresentar reatores móveis para preparar a biomassa no local de sua produção para evitar os altos custos de frete de biomassa bruta;
- Preparar produtos intermediários e finais padronizados a partir de qualquer biomassa (madeira, resíduo agrícola, capim, palha e bagaço de cana, matéria orgânica do lixo urbano).

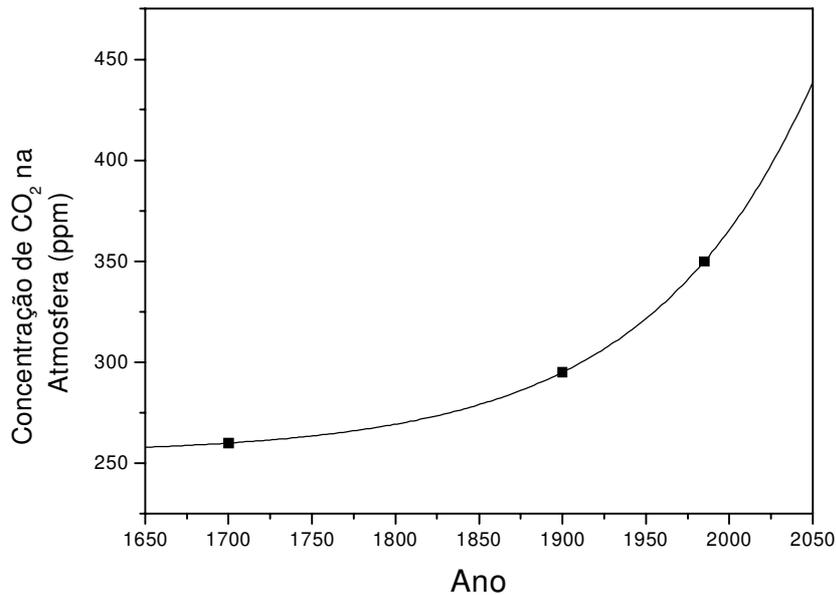


Figura 1.1 – Concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera em função do tempo. Dados obtidos por análise de bolhas de ar aprisionada em geleira da Antártida e da Groelândia<sup>[Daly-94]</sup>.

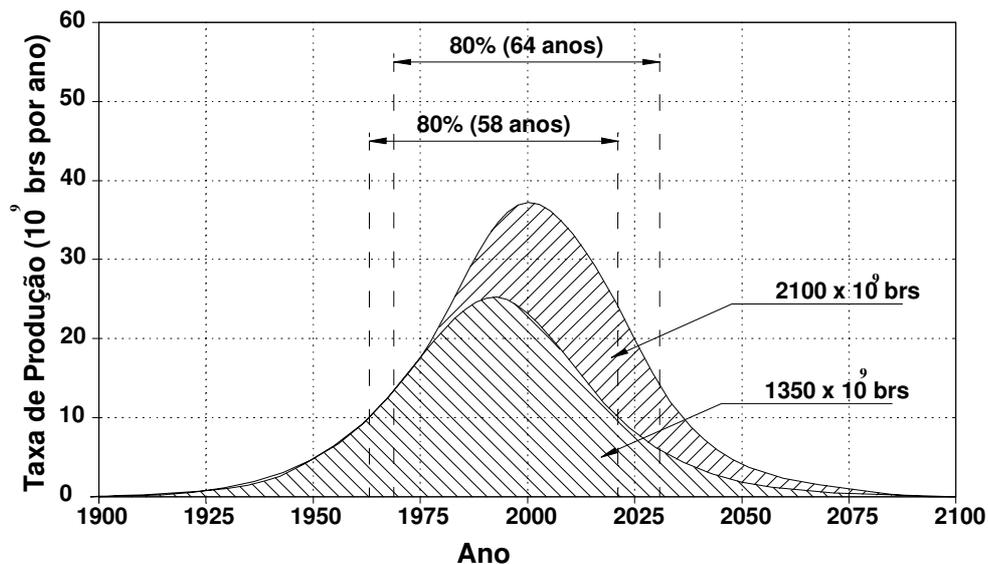


Figura 1.2 – Maior e menor estimativas para Produção Mundial de Petróleo indicando menos de 100 anos de abastecimento<sup>[Cary-98]</sup>.

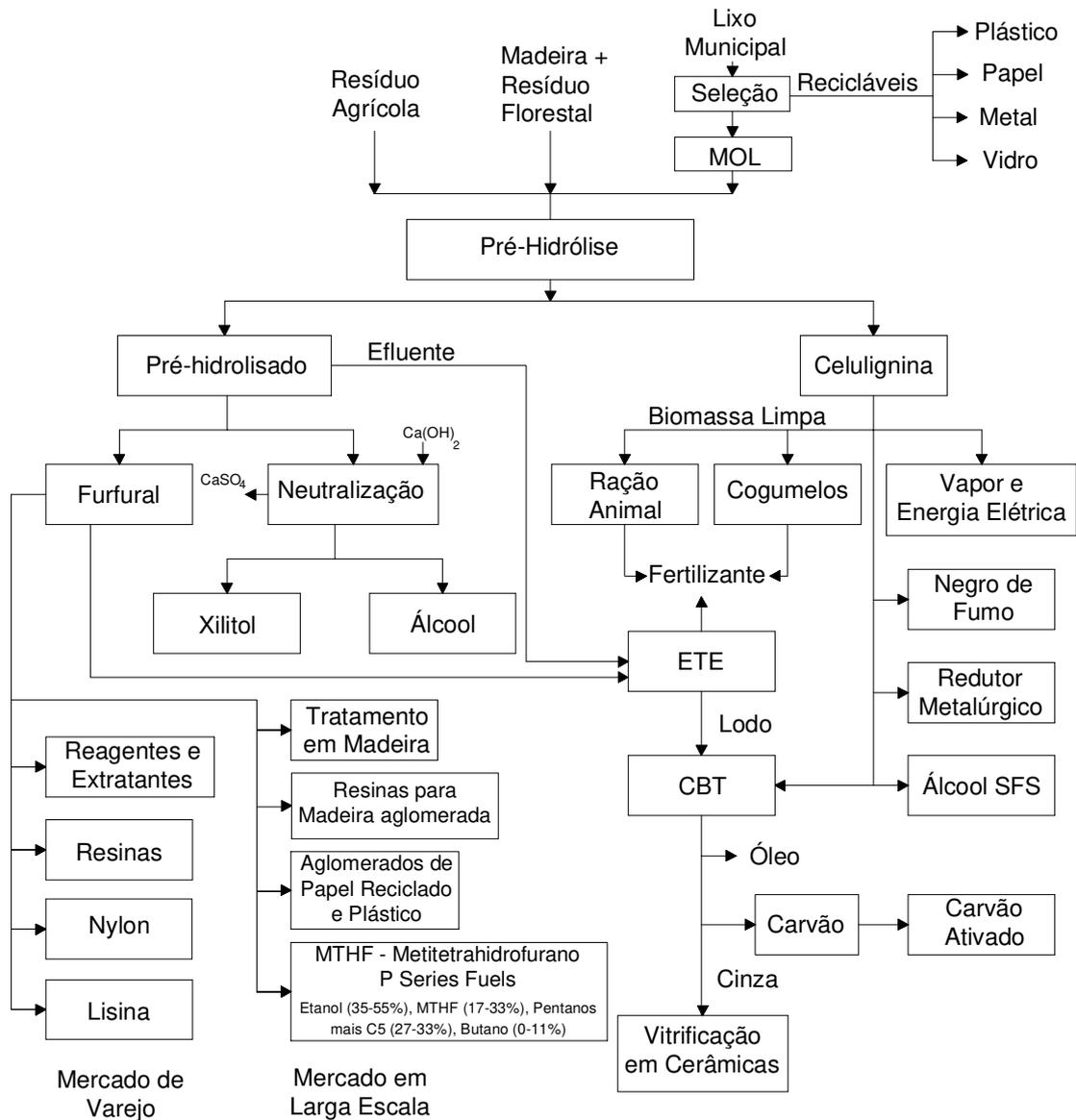
Nenhum processo desenvolvido até o momento (hidrólise completa, explosão por vapor, auto-hidrólise, organosolve de alta pressão, explosão por amônia, gaseificação, etc.) atinge os requisitos acima citados. O programa BEM Biomassa - Energia - Materiais<sup>[Pinatti-1999]</sup> é consequência do domínio e aplicação de vários ramos da Ciência e Tecnologia, tais como: Ciência e Engenharia de Materiais Especiais (Nb, Ta, Ti e suas ligas), Engenharia Química,

Biologia, Química, Física, Tecnologia de Vácuo, Economia e Engenharia de Produção, buscando equacionar o desenvolvimento de uma tecnologia de aproveitamento integral da biomassa. Como resultado principal deste programa, temos o desenvolvimento do reator tipo falha segura<sup>[Pinatti-99]</sup> que processa a biomassa, através da reação conhecida como pré-hidrólise ácida. Este equipamento apresenta inúmeras inovações tecnológicas tais como:

- Grande capacidade de produção: 75 TBS/dia;
- Alimentação do reator por compactação da biomassa;
- Baixa relação sólido - líquido L/S = 2;
- Reator oscilatório que acelera a reação e homogeneiza a biomassa em processamento;
- Fácil manuseio da biomassa (descarga do produto sólido final por basculamento através de grandes bocas);
- Utilização de metais refratários (Ti, Nb, Ta e suas ligas) como revestimento interno do reator que confere ao equipamento enorme resistência a corrosão;
- Reator leve, possibilitando a fabricação de plantas móveis, praticamente eliminando o frete do transporte de biomassa bruta que sempre é despesa de produção.

A pré-hidrólise ácida consiste na digestão da biomassa em solução ácida diluída a temperatura e pressão específicas (0,67 MPa – 160 °C – 1 a 2% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Como resultado deste processo, temos duas “commodities”: A primeira é a parte líquida que consiste numa solução ácida de açúcares resultantes da decomposição da hemicelulose e da celulose amorfa que chamamos de pré-hidrolisado (PH). A segunda “commodity” é a parte sólida não digerida, que chamamos de celulignina (CL) (celulose + lignina). A pré-hidrólise ácida é o ponto de partida para uma série de processos e produtos conforme (figura 1.3). Conforme mostra a figura 1.3, faz parte do planejamento do programa BEM explorar a utilização da celulignina como matéria prima para uma série de produtos, entre eles, o Carvão Ativado (CA). Carvão ativado é um nome coletivo para uma classe de materiais carbonosos caracterizados principalmente por apresentar alta porosidade, o que lhes confere área superficial específica enorme da ordem de 500 a 1500 m<sup>2</sup>/g. Uma classe particular de CA de grande interesse, por apresentar várias aplicações Industriais, é composta por Peneiras Moleculares de Carbono (PMC), que são essencialmente CA, que passam por processamento visando obter uma distribuição de poros bastante específica na forma de uma Lorentziana em torno de um valor da ordem do diâmetro molecular típico de um certo gás. Esta característica confere as PMC a propriedade de serem empregadas como meio de separação de uma dada substância, tanto em misturas gasosas quanto líquidas. Nos últimos anos, esforço concentrado tem sido empreendido para o desenvolvimento de carvões ativados, particularmente PMC. Três são as razões básicas que norteiam esta tendência:

- Potencial para o controle das dimensões da porosidade destes materiais que viabiliza a sua utilização em muitas aplicações específicas, como PMC<sup>Richter-84</sup> e suporte catalítico<sup>Juntgen-86</sup> e;
- Possibilitam a lapidação das propriedades físico-químicas superficiais, permitindo o desenvolvimento de características específicas nestes materiais;
- O baixo custo destes materiais em relação a adsorventes fabricados de materiais zeolíticos.



Legenda:

MOL - Matéria Orgânica do Lixo Municipal

ETE - Estação de Tratamento de Efluente

CBT - Conversão a Baixa Temperatura (380° C - um tipo de Pirólise a baixa temperatura)

Figura 1.3 – Esquema de processamento da biomassa do Programa BEM.

## 2 - OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é explorar o potencial da celulignina da madeira como material precursor para fabricação de carvões ativados (CA) e peneiras moleculares de Carbono (PMC). O trabalho terá dois enfoques fundamentais:

- Compreensão dos fundamentos do fenômeno de Pré-hidrólise da Madeira;
- Estudo dos processos envolvidos com a fabricação de CA e PMC (carbonização, ativação e bloqueio da abertura dos poros).

A primeira parte do trabalho foi desenvolvida no Reator de Pré-hidrólise Piloto (300 kg/por reação) da RM Materiais Refratários Ltda – Lorena, SP, empresa que dá suporte às pesquisas do Programa BEM. A segunda parte foi desenvolvida no Laboratório de Materiais Carbonosos, também da RM. A descrição dos equipamentos utilizados é objeto de um capítulo específico (Cap. V-B)

A motivação deste trabalho é desenvolver a tecnologia de produção de PMC, materiais que são amplamente empregados para separação de misturas gasosas pelo processo Pressure Swing Adsorption – PSA. O domínio desta tecnologia é importante em várias aplicações, a saber:

- Utilização de O<sub>2</sub> ou ar enriquecido com O<sub>2</sub> no tratamento de esgoto e efluentes Industriais,
- Enriquecimento do teor de O<sub>2</sub> do ar para combustão em plantas de geração de energia elétrica por magneto-hidro-dinâmica MHD,
- A produção, a partir do gás de combustão destas mesmas plantas, de CO<sub>2</sub> gasoso Industrial utilizado na embalagem de bebidas e em sistema de tratamento de esgoto,
- A produção de carbonato de cálcio cristalino - CCC e de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, matérias primas da indústria de tintas.

No Apêndice I é apresentado um resumo do emprego de PMC em várias aplicações como meio de separação de uma substância em uma mistura gasosa ou líquida.

### **3 - JUSTIFICATIVA PARA O ESTUDO DO PROCESSAMENTO DE PMC A PARTIR DA CELULIGNINA**

Há vários tipos de materiais utilizados como precursores para fabricação de PMC abaixo listados:

- Carvão Mineral tipo Lignito, Betuminoso e Antracito
- Piche de Petróleo
- Polímeros Especiais: Cloreto de Polivinilideno ( $(C_2H_2Cl_2)_n$ ), Saran (co-polímero composto por 80 a 90% de Cloreto de Polivinilideno e o restante de Cloreto de Polivinil – PVC -  $(C_2H_3Cl)_n$ ) e Poliacrilonitrilo - PAN
- Materiais Lignínicos-celulósicos - Casca de coco e nozes, caroços de frutas e sementes: pêssego, azeitona, ameixa, babaçu, tucum, etc.
- Madeira (Nó de Pinho)
- Compósitos Carbono-Carbono

Na análise da viabilidade de se empregar a celulignina para a fabricação de CA, três questões básicas devem ser respondidas:

- A primeira questão é qual a(s) propriedade(s) básica(s) que deve apresentar o material precursor para fabricação de PMC?
- A segunda questão é quais são as características estruturais da celulignina que poderiam sugerir seu emprego como precursor para a fabricação de carvão ativado e PMC?
- Qual seria o processo mais conveniente para obtenção da PMC?

Conforme será abordado mais detalhadamente no Capítulo 5 e é mostrado abaixo na figura 3.1 e na tabela 3.1, o processo de pré-hidrólise ácida promove o aumento do teor de carbono na madeira, devido à digestão da hemicelulose e da celulose amorfa. A celulignina apresenta maior cristalinidade e homogeneidade em relação à madeira precursora. A celulignina é melhor que o carvão lignito e aproxima-se do carvão betuminoso, dois carvões minerais largamente utilizados na produção de CA e PMC. Nossa expectativa é que estas características proporcionem uma distribuição de poros mais uniformes que a própria madeira precursora e outros carvões minerais de boa qualidade. A exploração destas características é bastante

promissora particularmente para a fabricação de PMC onde se deseja um material de distribuição de poros o mais uniforme possível, pois a tecnologia de fabricação destes materiais consiste, justamente, na capacidade de se controlar o processo de carbonização e ativação e controle da abertura de poros.

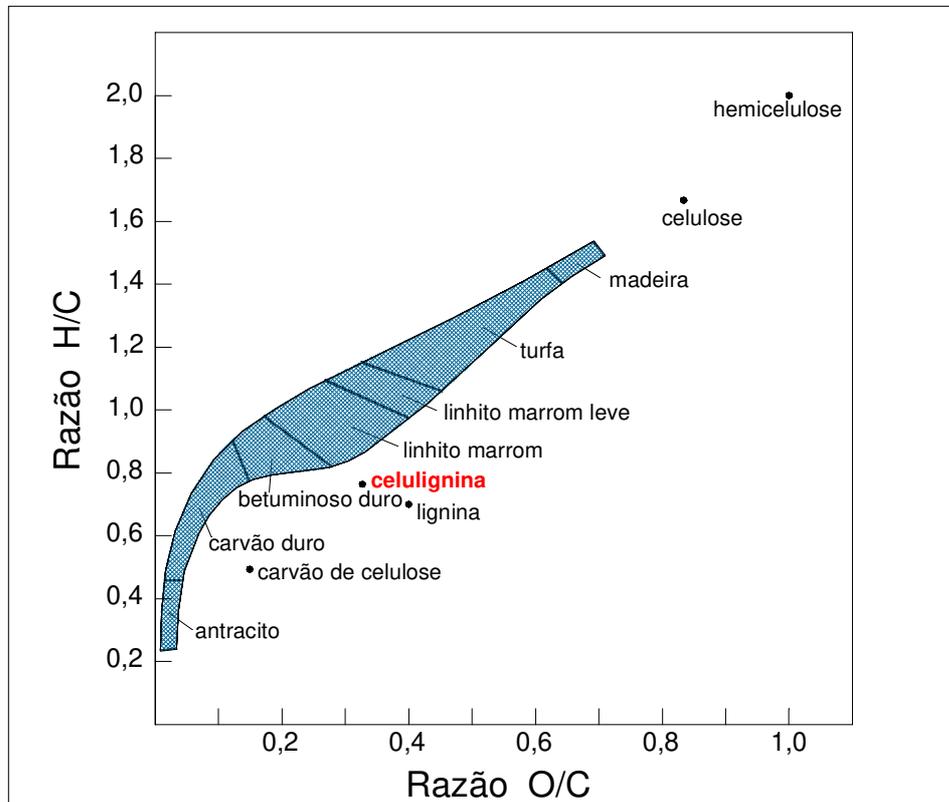


Figura 3.1 – Digrama H/C X O/C para vários precursores<sup>[Volher-86]</sup>

Quanto ao processo de controle da abertura de poros, adotaremos o método que avaliamos ser o mais simples, por permitir variação e controle dos parâmetros de processo mais facilmente, que é o bloqueio da abertura de poros por Deposição Química de Vapores (DQV) do craqueamento de hidrocarbonetos, promovendo o crescimento de grafite nas bocas dos poros do material de modo a se obter uma distribuição de poros o mais uniforme possível, inclusive, uma abertura de poro específica para cada aplicação. Outras características desejadas são grandes áreas superficiais e resistência mecânica da peleta<sup>[Juntgen-81]</sup>. Uma outra vantagem da celulignina como precursor para a fabricação de CA é o baixo teor de cinzas. A reação de pré-hidrólise reduz o teor de cinzas da madeira. No caso do eucalipto sem casca, que é a madeira com a qual iremos trabalhar, o teor de cinzas é reduzido de 0,4% para 0,1%. Em casca de coco este número é da ordem de 10% e em carvões minerais pode atingir até 20%.

Tabela 3.1 – Fórmulas químicas dos vários materiais carbonosos

Combustível	Material Volátil (%)	Carbono Fixo (%)	Cinzas (%)	Fórmula Empírica
<b>Madeira mole (46%):</b>				
• Douglas fir*	86,2	13,7	0,1	$C_{4,4}H_{6,3}O_{2,5}N_{tr}$
• Pitch pine*	-	-	-	$C_{4,9}H_{7,2}O_{2,0}N_{tr}$
• Hemlock*	84,8	15,0	0,2	$C_{4,2}H_{6,4}O_{2,8}N_{tr}$
<b>Madeira dura (32%):</b>				
• Poplar*	-	-	-	$C_{4,3}H_{6,3}O_{2,6}N_{tr}$
• White ash*	-	-	-	$C_{4,1}H_{7,0}O_{2,7}N_{tr}$
<b>Cascas:</b>				
• Oak*	-	-	-	$C_{3,3}H_{5,4}O_{3,1}N_{tr}$
• Pinho	-	-	-	$C_{4,5}H_{5,6}O_{2,4}N_{tr}$
<b>Madeira:</b>				
• Seca (17%)	-	-	-	$C_{4,4}H_{6,0}O_{2,4}N_{0,02}(H_2O)_{1,1}$
• Úmida (50%)	-	-	-	$C_{4,4}H_{6,0}O_{2,4}N_{0,02}(H_2O)_{5,6}$
<b>Componentes da biomassa:</b>				
• Celulose	-	-	-	$(C_6H_{10}O_5)_n$
• Hemicelulose	-	-	-	$(C_5H_{10}O_5)_n$
• Lignina	-	-	-	$(C_{10}H_7O_4)_n$
• Celulignina catalítica	-	-	-	$C_{5,5}H_{4,2}O_{1,8}N_{tr}$
• Carvão de celulose	-	-	-	$C_{4,7}H_{5,8}O_{3,0}N_{tr}$
<b>Carvões minerais:</b>				
• Lignito (37%)	-	-	-	-
• Sub-betuminoso				
A(14%)	-	-	-	-
B(25%)	40,7	54,4	4,9	$C_{6,0}H_{4,8}O_{1,0}N_{tr}$
C(31%)	-	-	-	-
• Betuminoso				
Baixo volátil	17,7	71,9	10,4	$C_{6,7}H_{4,3}O_{0,14}N_{0,11}$
Médio volátil	-	-	-	-
Alto volátil	6,4	81,4	12,2	$C_{6,8}H_{2,3}O_{0,12}N_{0,09}$
• Antracito	6,4	81,4	12,2	$C_{6,8}H_{2,3}O_{0,12}N_{0,06}$
<b>Óleos (APF - AI)</b>	-	-	-	$C_{7,3}H_{11,1}O_{0,09}N_{0,02}$

\* Madeira típicas de climas temperados

tr: traço

## 4 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 - PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS

Há duas etapas básicas para a fabricação de CA: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita. Em processos Industriais, estas etapas são executadas simultaneamente.

O grau de carbonização e ativação são caracterizados pelo parâmetro “burn-off” (BO) que é dado pela expressão abaixo, onde  $m_i$  e  $m_f$  são as massas iniciais e finais respectivamente. O “Burn-off” dos CA estão em geral associados a área superficial específica do material e valores típicos estão entre 40 e 80% e áreas superficiais típicas estão entre 500 e 1500 m<sup>2</sup>/g.

$$BO = \frac{m_i - m_f}{m_i}$$

Tem sido extensamente discutido, na literatura, a influência dos materiais precursores e métodos de fabricação nas propriedades de CA para o desempenho destes materiais para uma dada aplicação. O desempenho do CA está relacionado com sua superfície química e com sua estrutura de poros, que gera uma enorme área superficial. Embora as condições de processamento do CA possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor<sup>[Wildman-91]</sup>. Também a produtividade e facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor.

Todos os materiais precursores utilizados como matéria prima para fabricação de CA, já citados no capítulo 3, apresentam uma estrutura porosa e para conservá-la durante a carbonização, o principal requisito é que esta reação ocorra na fase sólida<sup>[Volher-86]</sup>. Portanto, o material precursor deve ter comportamento termofixo ou ser convertido de um comportamento termoplástico para um comportamento termofixo por alguma técnica (a supressão da fluidez intrínseca de carvões betuminosos por oxidação é um exemplo particular).

A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte a temperatura em torno de 400 °C. É uma etapa de preparação do material onde se remove os componentes voláteis (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) do precursor, preparando um material homogêneo de alto teor de carbono, de relativa macroporosidade. A origem da macroporosidade em carvões originados de madeira deve-se à manutenção das formas estruturais do material precursor a despeito de substancial redução dimensional e implícitas alterações químicas.

A ativação, processo seguinte à pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento significativo da porosidade do carvão. Deseja-se no processo de ativação, o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica etc.) de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica. Há dois tipos de processo de ativação utilizados: ativação química ou ativação física.

Ativação química: Ativação química consiste na ação desidratante de certas substâncias, tais como ácido fosfórico ou cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado e posterior carbonização na faixa de temperatura de 400 a 800 °C. A seguir procede-se a remoção dos reagentes químicos, por exemplo, por extração (reação com ácidos no caso do ZnCl<sub>2</sub> e neutralização no caso do H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) que expõe a estrutura porosa do carvão ativado.

Ativação física: A ativação física consiste na reação de gaseificação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> ou misturas de ambos) com o carvão. Experimentos com grafite mostram que a velocidade de reação do vapor de água é 8 vezes maior que a do CO<sub>2</sub>. Ambos os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C. Há diversas reações endotérmicas que se processam simultaneamente na ativação física:



Devido à natureza endotérmica das reações de ativação, as partículas de carvão devem ser mantidas em contato íntimo com os gases oxidantes e o sistema deve ser aquecido além da temperatura de reação desejada. Abaixo de 800 °C a velocidade de reação é drasticamente reduzida e o processo de ativação cessa para fins práticos. A energia de reação pode ser fornecida de maneira direta ou indireta dependendo do tipo de forno empregado. Além dessa energia, deve ser considerado também o calor produzido pela combustão do próprio gás de reação durante a ativação:

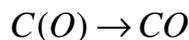


Projetos modernos de fornos de ativação tomam vantagem destas reações exotérmicas promovendo a introdução de oxigênio ou ar em pontos estratégicos, ao mesmo tempo em que promovem a regeneração dos gases da ativação, pois o CO e o H<sub>2</sub> diminuem a velocidade das reações de ativação. O mecanismo e a cinética das reações de gaseificação dos gases oxidantes com o carvão podem ser interpretados como uma seqüência dos seguintes processos:

1. O fluxo de gases reagentes é introduzido dentro do reator;
2. Difusão do gás oxidante pelo material;
3. Adsorção do gás oxidante na superfície;
4. Reações químicas na superfície (oxidação da superfície) gerando produtos que continuam adsorvidos;



5. Desorção do produto;



6. Difusão dos gases produtos para fora do material.
7. O fluxo de gases produtos é escoado para fora do reator;

A ação retardante do CO e do H<sub>2</sub> deve-se à formação dos complexos C(CO) e C(H) na superfície, este último sendo muito mais estável que o complexo C(O). Assim, sítios ativos que poderiam adsorver CO<sub>2</sub>, são bloqueados pelo CO e principalmente pelo H<sub>2</sub>. Oxigênio e ar não são gases adequados para a ativação. Em uma mistura com vapor de água ou um gás inerte, pequenas

quantidades de oxigênio produzem um carvão ativado com poros muito largos. O  $O_2$  reage com o carbono 100 vezes mais rápido que o  $CO_2$  [Volher-86]. Esta velocidade de reação é ainda aumentada por sais de potássio, de modo que, sais de potássio contidos no material precursor reagem tão vigorosamente quando o  $O_2$  está presente, que uma combustão descontrolada toma lugar ao invés do processo de ativação.

De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção gasosa; enquanto a ativação química gera carvões com poros grandes mais apropriados a aplicações de adsorção de fase líquida. A figura 4.1 mostra o volume específico para os dois métodos de ativação discutidos. Notar que ativação física gera maior contribuição para o volume específico na região dos microporos em comparação com a ativação química.

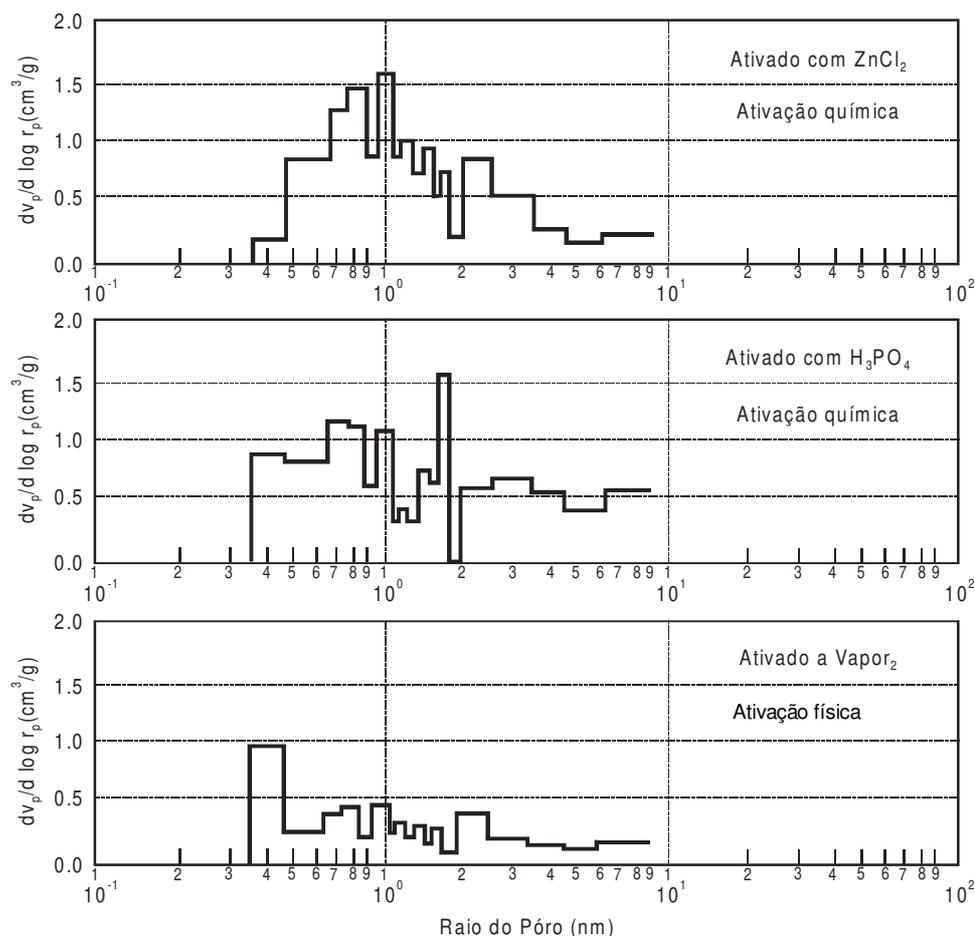


Figura 4.1 – Distribuição diferencial de tamanhos de poros em diferentes tipos de carvão ativado [Lurgi-94]

## 4.2 – FORNOS INDUSTRIAIS PARA FABRICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

A produção de Carvões Ativados em nível Industrial pode ser executada utilizando 4 tipos de fornos básicos ou variantes destes<sup>[Vohler-86]</sup> : Forno Rotativo, Forno de Múltiplas Bandejas, Forno de Coluna Vertical e Forno de leito Fluidizado. Na figura 4.2 são mostrados um esquemas destes fornos.

Fornos Rotativos: São os fornos mais empregados pela indústria de carvão. Devido as suas grandes dimensões e à alta temperatura necessária para a ativação física, aquecimento direto é a única opção para este tipo de forno. Para ser possível controlar os parâmetros de reação (composição do gás e temperatura), ao longo de todo o comprimento do forno, diversos queimadores e linhas de abastecimento de gás são instaladas ao longo do forno. Possuem ainda pás elevadoras para melhorar a mistura do produto. Por ser de concepção totalmente móvel, é um equipamento de elevado custo de capital. É utilizado pela American Norit<sup>[Catálogos NORIT-96]</sup>, por exemplo. Regime de operação: batelada.

Forno de Múltiplas Bandejas: Apresentam braços rotativos em cada andar para controle da reação que se dá por aquecimento direto. Este tipo de forno também é utilizado para reativação de CA. É utilizado pela Calgon (USA e Bélgica) e Windhoek Municipality (África do Sul). Regime de operação: contínuo.

Fornos de Coluna Vertical: Consistem de uma coluna vertical seccionada montada dentro de uma câmara construída com tijolo refratário. O aquecimento é indireto. Entre cada estágio possui grade cerâmica para melhorar a mistura do material e aletas que podem controlar a direção e velocidade do fluxo de gás dentro do forno. Os gases de reação podem ser removidos em vários níveis e a temperatura ao longo de todo o forno, que possui de 5 a 8 metros de altura, pode ser controlada por meio de queimadores e pós-queimadores. Este forno é utilizado pela Ceca (França), Degussa (Alemanha) e Sutcliffe Speakman (Inglaterra). Regime de operação: contínuo.

Fornos de Leito Fluidizado: Apresentam intensa transferência de calor e massa. Isto significa que não somente os gases ativantes são mantidos em contato íntimo com o material precursor, mas também os gases produzidos são rapidamente removidos. É um forno de pouca versatilidade, pois é de difícil controle das variáveis de processo. Regime de operação: contínuo ou batelada.

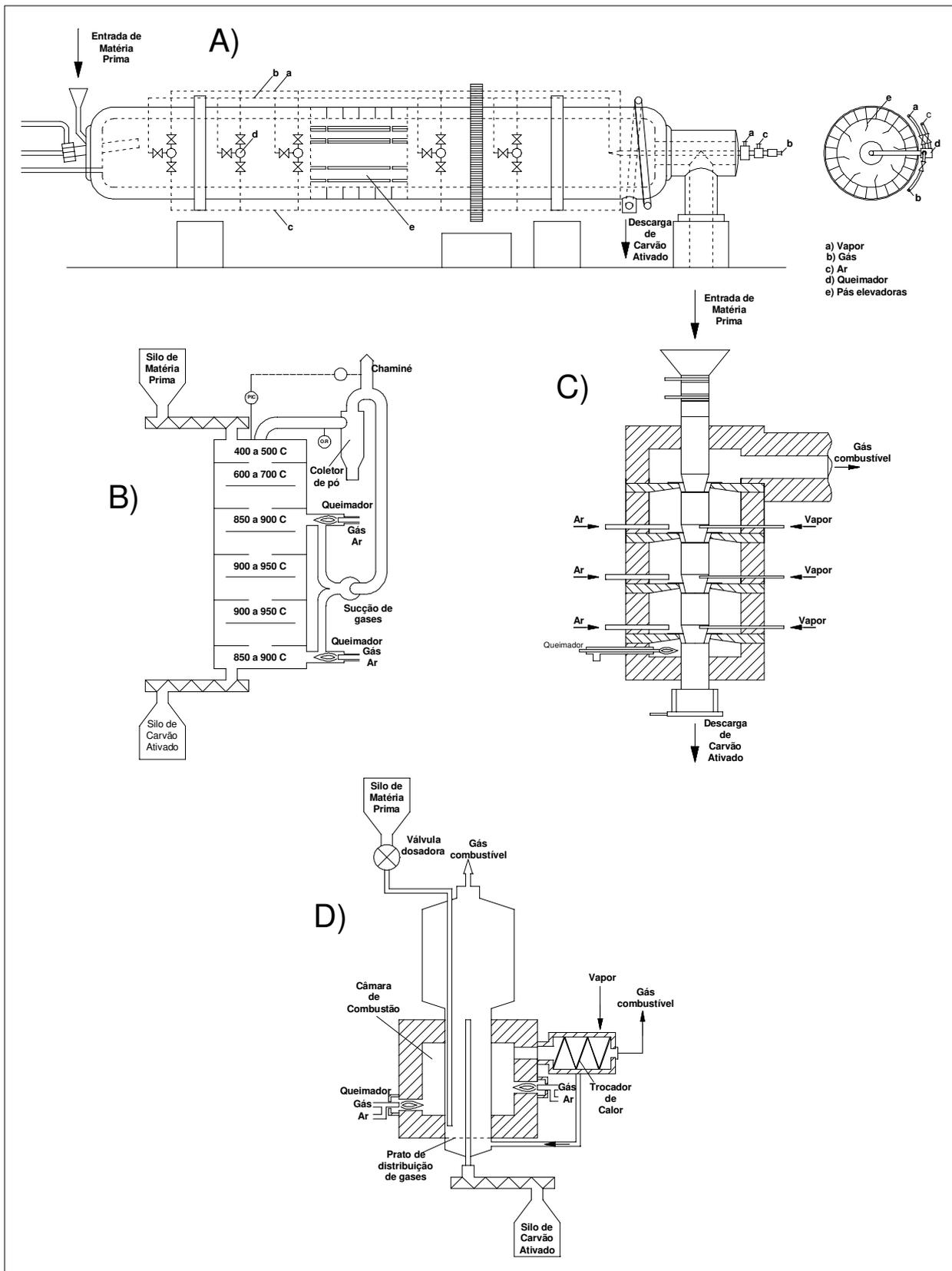


Figura 4.2 – Esquema de Fornos para fabricação de Carvões Ativados: A) Forno Rotativo, B) Forno de Múltiplas Bandejas, C) Forno de Coluna Vertical, D) Forno de Leito

Fluidizado [Volher-86]

### 4.3 – PRODUTOS E APLICAÇÕES

A fabricação de carvão resulta em 3 produtos básicos: Carvão, Voláteis Condensáveis (água e óleo chamado de alcatrão) e Voláteis Não Condensáveis (gases de baixo poder de combustão, composto principalmente de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>). A seguir são descritas as aplicações principais destes produtos:

**CARVÃO:** Atualmente Carvões Ativados são amplamente empregados em vários ramos da indústria, principalmente na área de Controle de poluição e na Purificação de Produtos naturais e sintéticos. Para isto, CA são fabricados na forma de pó, granular ou extrudados como peletas nas mais diversas granulometrias.

Aplicações com água.<sup>[LURGI 94/95]</sup> O tratamento da água com CA consiste na principal tecnologia do chamado terceiro estágio em processo de tratamento de água. A adsorção em CA promove a remoção de compostos sintéticos e/ou naturais, tais como: pesticidas, herbicidas, agentes responsáveis por odor e sabor (por exemplo cloro usado como bactericida no tratamento da água, geosmina e 2-metilisoborneol gerados por algas vermelhas na superfície da água e trihalometanos, substância extremamente cancerígena, resultante da reação de material orgânico presente na água com o cloro), corantes, solventes, desinfetantes, metais e gases dissolvidos, etc. No caso do tratamento de água potável, além da característica adsorvente de inorgânicos, o CA também é um substrato para fixação de microorganismos que consomem substâncias biodegradáveis. No tratamento de água, o carvão pode ser utilizado na forma de pó, granular ou peletizada.

- Na forma de pó: carvão em pó é adicionado na água a ser tratada, ou seco ou na forma de suspensão. Depois de certo tempo de contato, é removido da água, junto com outros sólidos em suspensão, por filtração, com o auxílio de floculantes.
- Na forma granular ou peletizada: A água a ser tratada é passada por um leito de carvão, pressurizado ou não. Este processo oferece a vantagem que em muitos casos o CA saturado pode ser termicamente reativado para reuso.

Aplicações com gases/ar.<sup>[LURGI 94/95]</sup> Carvões Ativados são extensamente utilizados em processos de purificação de gases. Podemos citar a sua aplicação em controle de emissões de chaminés e escapamentos de veículos (por exemplo, na remoção de dioxinas e componentes com mercúrio) e na remoção de sulfetos e hidretos de enxofre de emanações gasosas das indústrias de viscosidade.

Outras aplicações são remoção de odores em condicionadores de ar, depuradores de cozinha, máscara de gás, filtros de cigarro, remoção de óleo de ar comprimido e contaminantes em sistemas de refrigeração, etc. Outro exemplo do emprego industrial de CA na fase gasosa é o processo de recuperação de solventes: tanto o aspecto ecológico, quanto o aspecto econômico, ditam que em indústrias que operam e evaporam grandes quantidades de solventes, tais como impressão, limpeza a seco, pintura, etc, é recomendada a recuperação dos vapores exauridos. A adsorção destes vapores e posterior desorção por meio de um contra-fluxo vapor super-aquecido (ou em caso especiais, um contra fluxo de ar quente) é o fundamento deste processo de recuperação. O condensado é subsequente tratado para regeneração do solvente.

Outra aplicação importante é o uso de PMC em sistemas PSA para separação de componentes de misturas gasosas, assunto que é discutido no apêndice I.

Aplicações Industriais:<sup>[LURGI 94/95]</sup> Além das já citadas, há muitas outras aplicações industriais de CA. Tais materiais são empregados como catalisador para desulfurização de emanações gasosas carregadas com SO<sub>2</sub>. O conteúdo de SO<sub>2</sub> é convertido em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o ácido formado é lavado no CA com água. Outras substâncias oxidantes, tais como cloro, dióxido de cloro e ozônio, podem ser destruídas por catálise em leito de CA. Outra aplicação industrial de interesse é o uso de CA impregnados. Sob certas condições, substâncias, tais como: cloro, amônia, SO<sub>2</sub>, mercúrio, sulfeto de hidrogênio, formaldeído, COS, etc, são apenas fracamente adsorvidas em CA, devido a suas especificidades químicas e propriedades físicas. Contudo, tais substâncias podem ser removidas de um fluxo gasoso por CA especiais impregnados com um adsorvente químico. Na quimiosorção, os impregnantes do carvão ou retêm os componentes a serem removidos por ligações químicas ou convertem nos em formas aptas a adsorção no CA. Impregnantes típicos utilizados são: sais metálicos, iodo, enxofre, bem como ácidos e bases. Exemplo clássico desta tecnologia é o processo Merox: (Processo para oxidação de mercaptanas em óleo mineral que utilizam carvões ativados impregnados com fitalocianina de cobalto). Nos anos recentes a utilização de CA para recuperação de solos contaminados tem sido intensificada. Usando bombas de vácuo, vapores solventes são extraídos e retidos em leitos de CA.

Enfim, são os mais variados ramos Industriais nos quais CA são empregados, dos quais podemos citar: Química Fina, Eletrodeposição, Cana de açúcar, Milho doce, Sobras de doce, Óleos comestíveis, Ácidos graxos, Vinho, Suco de frutas, Bebidas destiladas, Medicamentos, Agricultura e Mineração.

ALCATRÃO: Uma das potencialidades econômicas para o alcatrão de madeira, em estudos atualmente<sup>[Pimenta-97]</sup>, é a produção de adesivos fenólicos para colagem de madeira. Os resóis fenólicos, por apresentarem alta resistência à ação da umidade, são bastante adequados para a colagem de produtos de madeira para uso exterior, principalmente compensados e chapas de aglomerados. Também é explorada a ação contra fungos xilófagos no tratamento de madeira<sup>[Juarez-00]</sup>.

GASES: Os gases produzidos durante o processo de carbonização, mistura composta principalmente por CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, não têm aproveitamento comercial, sendo simplesmente utilizado como gás de combustão no próprio processo de fabricação do CA.

Nas tabelas 4.1 e 4.2 abaixo estão listados as propriedades básicas de vários tipos de carvões ativados comerciais fabricados pela Lurgi – Alemanha<sup>[LURGI-94-95]</sup>.

Tabela 4.1 – Dados típicos de diferentes tipos de carvões em aplicações de tratamento de água<sup>[LURGI 94/95]</sup>

Grau	Hydraffin 30	Hydraffin CC 8 X 30	Hydraffin D 15/1	Hydraffin DG 47	Hydraffin K25	Hydraffin SC 11
Tipo	granular	granular	peleta	granular	pó	pó
Tamanho de partícula (mm)	0,5 – 2,5	0,5 – 2,5	1,2	1,0 – 3,0	<0,080	<0,080
Conteúdo de umidade (%) (quando embalado)	<5	<10	<5	<10	<10	<10
Densidade de “bulk” (kg/m <sup>3</sup> )	510	480	400	460	470	430
Superfície BET (m <sup>2</sup> /g)	950	1000	1100	1000	900	950
Número de Iodo (mg/g) (pela norma AWWA)	950	>1000	>1000	1000	800	1000
Adsorção de Fenol						
a concentr. resid. 1,0 mg/l	<4	5	3	3	4	4,5
a concentr. resid. 0,1 mg/l	<2	2	1	1	1,5	1,9
Comprimento de meia vida do cloro (cm) (norma DIN 19603)	<10	7	<4	<15	-	-

Tabela 4.2 - Dados típicos de diferentes tipos de carvões em aplicações com gases/ar<sup>[LURGI 94/95]</sup>

Tipo	Contarbon	Supersorbon		Desorex	
Aplicação	Catálise	Recuperação de solventes		Purificação de ar	
Matéria - prima	Carvão betuminoso	Carvão betuminoso	Carvão vegetal	Carvão betuminoso	Carvão betuminoso
Processo de ativação	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Superfície BET (m <sup>2</sup> /g)	1400	1200	1300	1100	1000
Densidade de “bulk” (kg/m <sup>3</sup> )	320	400	390	430	470
Conteúdo de umidade (%) (quando embalado)	5	5	5	5	5
Conteúdo de cinzas (%)	6	4	7	4	5
Diâmetro da partícula (mm)	4	4	4	3	4
Adsorção de benzeno à 20°C % do peso na pressão relativa de:					
9/10 p/p <sub>s</sub> *	58	45	50	40	34
1/10 p/p <sub>s</sub>	48	40	42	35	31
1/100 p/p <sub>s</sub>	24	25	31	24	24
1/1000 p/p <sub>s</sub>	13	15	19	14	16

\* p/p<sub>s</sub> é a pressão relativa em relação a pressão de saturação p<sub>s</sub>.

Obs. Os dados acima são valores médios

Todos os carvões citados nesta tabela são do tipo peleta

#### 4.4 - ESTRUTURA DE POROS EM CARVÕES

Estudos feitos por Wildman (1991), utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Óptica e Porosimetria de Mercúrio, em 8 diferentes tipos de madeira e 11 tipos de carvão mineral inglês de diferente tipos, mostraram que no processo térmico de Carbonização em atmosfera inerte, a temperatura em torno de 600°C, e posterior ativação com vapor de água a cerca de 850°C, sob várias condições de “burn-off”, a forma original do material precursor foi mantida a despeito de substancial contração dimensional, redução de volume e implícitas alterações químicas. Os resultados obtidos por Wilman para a redução volumétrica

estão sintetizados na tabela 4.3. Os dados apresentados pelo autor mostram a mudança dimensional linear nas direções radiais x e y mutuamente perpendiculares entre si e perpendicular ao eixo de crescimento.

Tabela 4.3 - Mudança nas propriedades físicas de madeiras duras na carbonização a 600°C<sup>[Wildman-91]</sup>

Produtos carbonizados						
Contração (%)						
Madeira	Burn-off (%)	Axial	Radial	Radial	Redução de Volume (%)	Redução de Densidade (%)
Moraballi*	73.4	19.3	15.0	30.0	48.5	47.8
Kakaralli*	70.6	14.4	21.1	35.3	43.8	33.3
Greenheart*	72.4	15.2	33.3	33.3	37.7	17.3

\* madeiras típicas de climas temperados

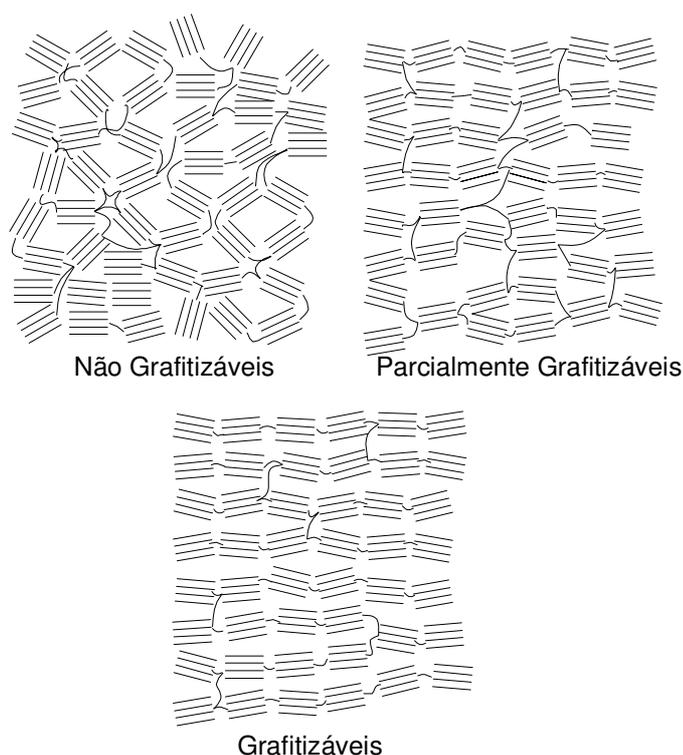
Stoeckli (1990) apresenta resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução que também atestam que os carvões mantêm a estrutura do precursor. O autor esboça um modelo para a estrutura de carvões consistindo de lençóis aromáticos empilhados, freqüentemente curvos que se assemelham a uma “raspa de madeira”, os quais apresentam separação variável de dimensões moleculares entre as pilhas, formando assim microporos tipo fenda. O autor propõe a representação mostrada na figura 4.3 para a estrutura de CA.



Figura 4.3 – Esquema da estrutura de Carvões Ativados proposto por Stoeckli (1990).

A estrutura microscópica dos carvões ainda é um assunto muito controverso. Os trabalhos pioneiros na descrição da estrutura atômica de carvões à luz da difração de raio X, foram apresentados por Warren (1934 e1941) e Biscoe – Warren (1942), baseado em negro de fumo.

Eles sugeriram que carvões apresentam uma estrutura intermediária entre uma fase amorfa e uma fase cristalina, sendo de fato uma mistura heterogênea de partículas (cristalites), variando de uma única camada grafítica até cristais com várias camadas de espessura. Os cristalites apresentam-se rodeados por material sem ordenamento atômico-molecular (carbono amorfo). Esta desordem estrutural, ou seja, falha no empilhamento dos planos basais de grafite, deve-se a defeitos na rede hexagonal da grafite, tais como: deslocamentos, vacâncias e átomos intersticiais, especialmente oxigênio. Baseados na teoria de difração de Raio X a altos ângulos de uma rede randômica, Biscoe e Warren mostraram experimentalmente que as redes presentes em carvões são arranjadas a grosso modo de maneira paralela e equidistante, mas não são, por outro lado, mutuamente orientadas. Warren e Biscoe introduzem o termo “cristalites turbo-estráticos” para esta classe especial de carvões mesomórficos, termo que foi amplamente adotado na literatura científica. Na figura 4.4 é apresentado um esquema da estrutura turbo-estrática dos carvões.



*Figura 4.4 – Modelo da estrutura turboestrática de carvões proposto por Warren e Biscoe (1942) para materiais grafitizáveis, parcialmente grafitizáveis e não grafitizáveis.*

Warren (1934) apresentou uma análise teórica da difração de Raio X a altos ângulos por redes de camadas randômicas. As figuras de difração são caracterizadas por apresentarem espectros largos de simetria uniforme ou não, com picos de difração tendendo à posição angular

do grafite. Os espectros não apresentam reflexões tridimensionais ( $hkl$ ) com os índices de Muller diferentes de zero. O trabalho de Warren permite determinar o diâmetro médio  $L_a$  e a altura  $L_c$  do cristalite, a partir da análise da forma e intensidade das banda ( $hk$ ) e ( $00l$ ), através das seguintes equações:

$$L_a = \frac{1.84\lambda_x}{B_{(hk)} \cos\theta} \quad L_c = \frac{0.94\lambda_x}{B_{(00l)} \cos\theta}$$

sendo:

$\lambda_x \rightarrow$  é o comprimento de onda do raio X incidente sobre o material. No trabalho de Warren adotou-se o comprimento de onda da linha  $k_\alpha$  da radiação emitida pelo cobre, ou seja,  $\lambda=0,1540564$  nm).

$\theta \rightarrow$  é o ângulo de difração de Bragg.

$B_{(hk)}$  e  $B_{(00l)}$   $\rightarrow$  são as larguras das linhas (em radianos), medida na altura do ponto médio entre o ponto de máxima intensidade e a base.

A distância interplanar do cristalite  $d_{00l}$  e o número de planos gráfiticos empilhados no cristalite  $n_{crist}$  podem ser determinados a partir da posição angular  $\theta_{00l}$  do ponto de máximo da figura de difração pela expressão:

$$d_{00l} = \frac{\lambda_x}{2 \sin\theta_{00l}} \quad n_{crist} = \frac{L_c}{d_{00l}} + 1$$

Estes cristalites gráfiticos de CA<sup>[Vohler86 e Emmerich-95]</sup> têm dimensões muito pequenas quando comparados às dimensões dos cristais observados em grafites naturais, conforme é mostrado na tabela 4.4. Isto significa que o cristalite de CA tem apenas de 2 a 4 lençóis benzênicos empilhados e contem cerca de 20 a 30 anéis em cada lençol. O espaçamento das camadas dos cristalite de CA é um pouco maior que o da grafite devido às imperfeições de alinhamento de planos basais

Tabela 4.4 – Comparação entre as dimensões dos cristalites de Carvões Ativados (CA) com os cristais de Grafites Naturais (GN)<sup>[Vohler-86]</sup>.

	$L_a$ (nm)	$L_c$ (nm)	$d_{00l}$ (nm)	$n_{crist}$
Cristalite de CA	2,0 a 2,5	0,7 a 1,1	0,35 a 0,37	3 a 4
Cristal de GN	210	4	0,335	13

Os cristalites grafiticos são caracterizados por alta anisotropia devido à orientação preferencial dos planos basais de grafite, ao passo que, regiões sem ordenamento são, para a maioria dos testes, isotrópicas. Neste contexto Franklin (1950 e 1951) estabelece os dois extremos da classificação de materiais carbonosos quanto ao grau de ordenamento: materiais grafiticos e não grafiticos. A conversão de estruturas menos ordenadas em materiais mais ordenados e vice-versa é um assunto de vasto interesse Industrial. Tipicamente, esta conversão se dá por tratamento térmico dos materiais, processo este chamado de grafitização. Como exemplo do primeiro grupo temos as grafites naturais (Tyconderoga, por exemplo) e os sintéticos. Os materiais não grafiticos são divididos em não grafitáveis e grafitáveis. Coques são um exemplo de materiais grafitáveis obtidos de precursores que passam por fase líquida na pirólise (piche por exemplo). Carvões não grafitáveis são aqueles que não promovem a estruturação da grafite sob tratamento térmico até 3300K e baixas pressões. Geralmente são formados a partir de materiais que não se fundem, como a madeira, casca de coco e carvões minerais. Essencialmente, a estrutura macromolecular destes materiais permanece durante o tratamento térmico, apenas perdendo pequenas moléculas por degradação e desenvolvendo mesmo uma maior interligação entre os planos basais de grafite tal que a fusão do material não chega a ocorrer. A perda destas pequenas moléculas e a retenção de uma estrutura macromolecular complexa leva a uma alta microporosidade com área superficial da ordem de 1000 m<sup>2</sup>/g, conforme dados apresentados na seção 4.3.

## 4.5 - MODELOS DE POROS PARA CARVÕES

O desempenho de um CA está relacionado com sua superfície química e com sua estrutura de poros que gera uma enorme área superficial. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura da porosidade do material. Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece uma classificação para o poros assim resumida<sup>[Gregg-82]</sup>:

Quanto a Forma: Utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a buracos com comunicação com

superfície externa e o segundo correspondendo a um buraco isolado, conforme é representado na figura 4.5 abaixo. Se um poro aberto é tal que permite um fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que, este pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte.

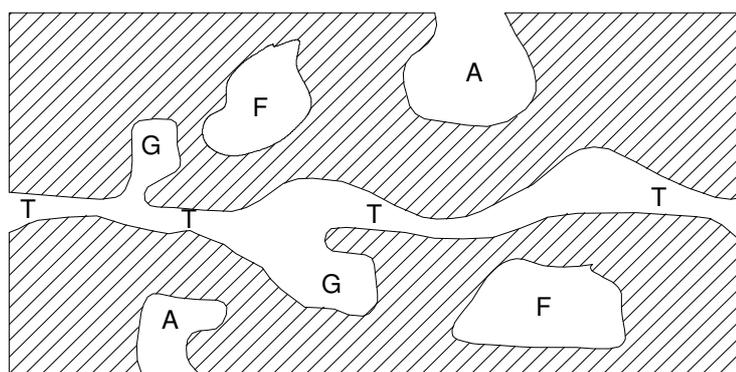


Figura 4.5 – Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto a forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola<sup>[Gregg-82]</sup>.

Quanto a dimensão do poro: Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC, propõe a seguinte classificação para os poros:

Tipo de poro	Diâmetro médio	Função Principal
microporos	$\Phi_m$ menor que 2 nm	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns
mesoporos	$\Phi_m$ entre 2 e 50 nm	São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos
macroporos	$\Phi_m$ maior que 50 nm	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas. <sup>[catálogo Norit-96]</sup>

Dois modelos foram apresentados na literatura para explicar a formação dos microporos em carvões ativados:

O modelo de Kanebo (1992) assume que a estrutura dos carvões ativados é constituída por um conjunto de microcristalites compostos por placas gráficas (plano 002) de geometria simplificada (cúbica). Estes microcristalites gráficos são formados pela superposição de três ou quatro lençóis de anéis de carbono polihexagonais para carvões ativados sujeitos a temperaturas de tratamento térmicos inferior a cerca de 2073 K. Para temperaturas superiores este número aumenta. Para simplificação dos cálculos, o autor assume estes microcristalites como tendo a forma de um prisma de base quadrada de lado  $l$  e altura  $t$  conforme a figura 4.6.

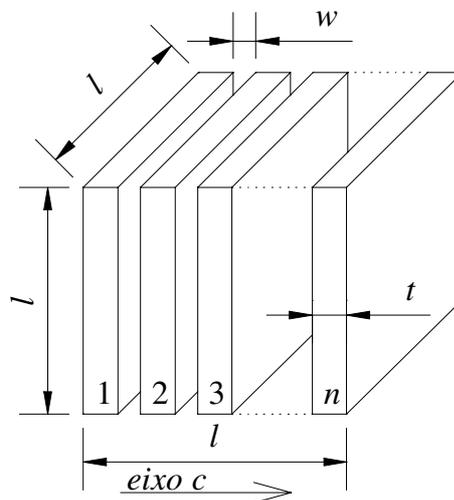


Figura 4.6 – Formação dos microporos segundo modelo de Kanebo (1992).

Os microcristalites se agrupam num número  $n$  variando de 2 a 4, dispendo-se paralelamente entre si e estão separados pela distância  $w$  e constituem regiões ordenadas do material. Estas regiões estão interligadas por ligações do tipo  $sp^3$  em concordância ao modelo de Warren (1934). Os microporos são gerados pelo espaçamento frontal entre os microcristalites e pela separação lateral entre os mesmos. Esta separação lateral é, neste modelo, a justificativa para a existência de carvões ativados com áreas superficiais imensas, maiores que  $2630m^2/g$  que corresponde ao limite superior gerado por uma única superfície gráfica estendida<sup>[Kanebo92]</sup>. Este modelo prevê a existência de 3 tipos de poros, conforme mostrado na figura 4.7:

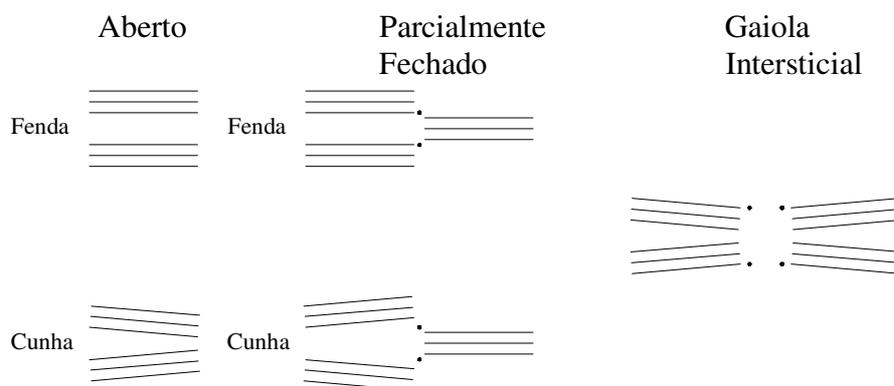


Figura 4.7 – Tipos de microporos segundo o modelo de Kanebo (1992).

Um segundo modelo apresentado por Laine (1991), diferentemente do modelo descrito anteriormente, supõe que os carvões ativados são constituídos por cristalites, semelhantes à grafite com separação entre os lençóis de 0.335 nm, porém com distorções no empilhamento dos lençóis de anéis de carbono polihexagonais, conforme esquematizado na figura 4.8. Estas distorções dão origem a microporosidade do material e sua configuração depende da matéria prima e do método de ativação utilizado. No caso de carvão ativado de casca de coco, a ativação física com a utilização de um agente oxidante ocasiona um aumento da distância  $d$  para cerca de 0.5 a 1.0 nm devido à formação de grupos funcionais com oxigênio nas bordas dos lençóis de carbono.

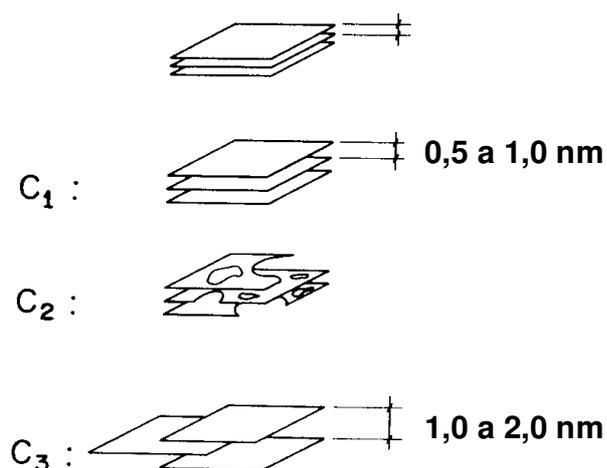


Figura 4.8 – Formação dos microporos segundo modelo Laine (1991).

## 4.6 - - DIFUSÃO GASOSA EM MEIOS POROSOS

### 4.6.1 - ASPECTOS GERAIS - PERMEABILIDADE

A Permeabilidade de um gás em um meio poroso, ou seja, a sua acessibilidade a este meio, é função da natureza do gás e das propriedades do adsorvente e da interação físico-química entre ambos. O mecanismo de transporte de um gás em um dado meio poroso está relacionado:

- Ao mecanismo de difusão ou mobilidade que está relacionado ao tamanho e forma das moléculas do gás;
- Ao mecanismo de solubilidade ou condensabilidade do gás nas paredes do adsorvente.

Define-se a permeabilidade de um gás num meio poroso, em termos da Difusibilidade (D) e Solubilidade (S) do gás neste meio, pela expressão  $P = D \times S$ . Para podermos avaliar a expectativa de um gás acessar um meio poroso genérico, vamos considerar que a temperatura crítica  $T_c$  do gás seja uma medida da Solubilidade da substância e que o inverso do diâmetro cinético  $\sigma$  da molécula seja uma medida da Difusibilidade. Então no gráfico de  $1/\sigma \times T_c$  (figura 4.9), podemos definir 4 regiões I, II, III e IV:

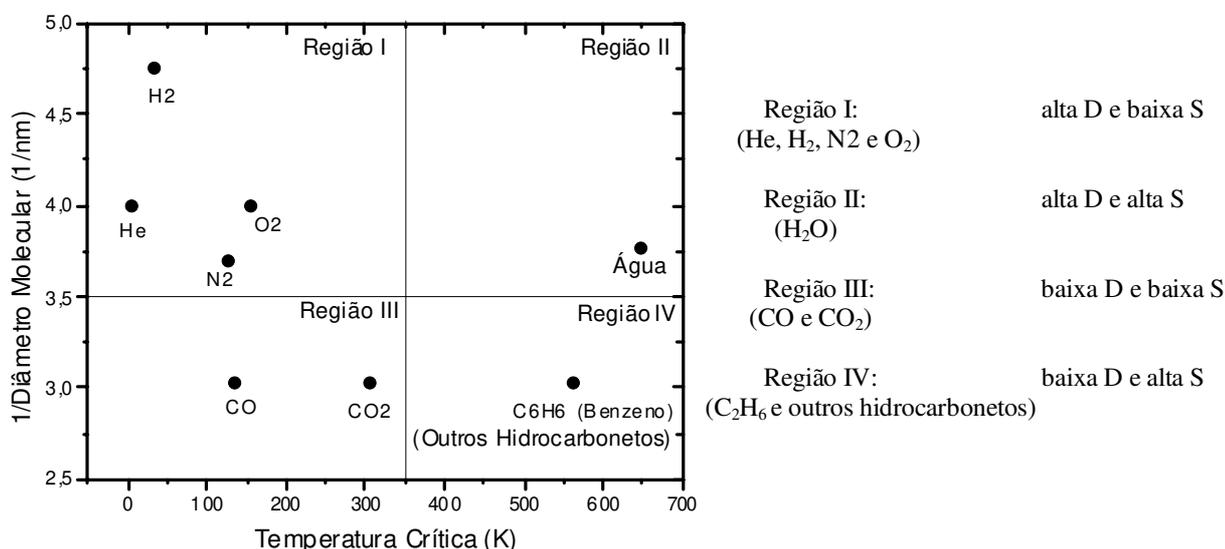


Figura 4. 9 – Caracterização da permeabilidade de diversos gases em meios porosos.

A figura 4.9 permite entender o funcionamento de vários fenômenos envolvidos em processos de separação de misturas gasosas:

- Explica o porquê a água é o grande “veneno” de todo processo que envolve adsorventes: é uma molécula pequena de alta Mobilidade (Difusibilidade) e de fácil Condensabilidade (Alta temperatura Crítica).
- Permite entender o processo de purificação criogênico do processo de liquefação de hélio Collins<sup>[PSI-98]</sup>. Neste processo, o gás hélio abastecedor, que admite contaminantes até 20% em peso, é passado por 5 estágios de filtração, conforme é ilustrado na figura 4.10. No ciclo Collins há duas linhas de gás: impuro e puro. Na linha de gás impuro, o gás passa pelo primeiro estágio de filtração composto por um conjunto de placas metálicas resfriadas a cerca de  $-10^{\circ}\text{C}$  que retém basicamente água por condensação. A seguir, o gás passa pelos segundo e terceiro estágios, filtros de carvão ativado a temperatura de cerca de 80K que retém hidrocarbonetos e gases atmosféricos. O gás é então introduzido na linha de gás puro onde passa pelo quarto estágio de filtração, também um filtro de carvão ativado, porém este operando a temperatura de cerca de 20K que retém  $\text{H}_2$  e Ne. Finalmente o gás passa pelo quinto filtro, também de carvão ativado, que retém traços remanescentes. Carvões ativados (bem como em outros adsorventes) apresentam maior capacidade de adsorção de gases com maior ponto de ebulição, que caracteriza uma maior tendência de solubilidade na superfície do adsorvente. Comprovação experimental deste fenômeno já são conhecidos desde a década de 40, conforme mostram os resultados experimentais de Brunauer<sup>[Brunauer-45]</sup> de adsorção em CA mostrados na figura 4.11.
- Explica o caráter seletivo de membranas carbonosas com fluxo superficial desenvolvidas pela Air Products and Chemicals, Inc. <sup>[Rao-93]</sup>. Estas membranas nanoporosas, produzidas pela carbonização de cloreto de polivinil – PVC depositado sobre um suporte poroso, conforme representado na figura 4.12, são empregadas no processo de separação de  $\text{H}_2$  de outros hidrocarbonetos. Nestas membranas, a mistura  $\text{H}_2$ /hidrocarbonetos é inserida sob pressão tipicamente de 0,4 MPa do lado de alta pressão da membrana (existe diversas formas construtivas para membranas<sup>[Lee-87]</sup>, a mais comum são cilindros ocos onde a mistura é inserida na parte externa do cilindro). A molécula de  $\text{H}_2$ , apesar de ser muito menor que a dos hidrocarbonetos, não tem acesso aos poros da membrana, permanecendo na região de alta pressão, enquanto as moléculas do hidrocarboneto, muito maiores, solubilizam nas paredes do poro, escoam pelos poros até atingirem a região de baixa pressão, promovendo, assim, a separação dos constituintes da mistura gasosa. O fenômeno predominante que permite ao hidrocarboneto permear pelo poro preferencialmente ao  $\text{H}_2$  é a maior solubilidade do primeiro em relação ao segundo.

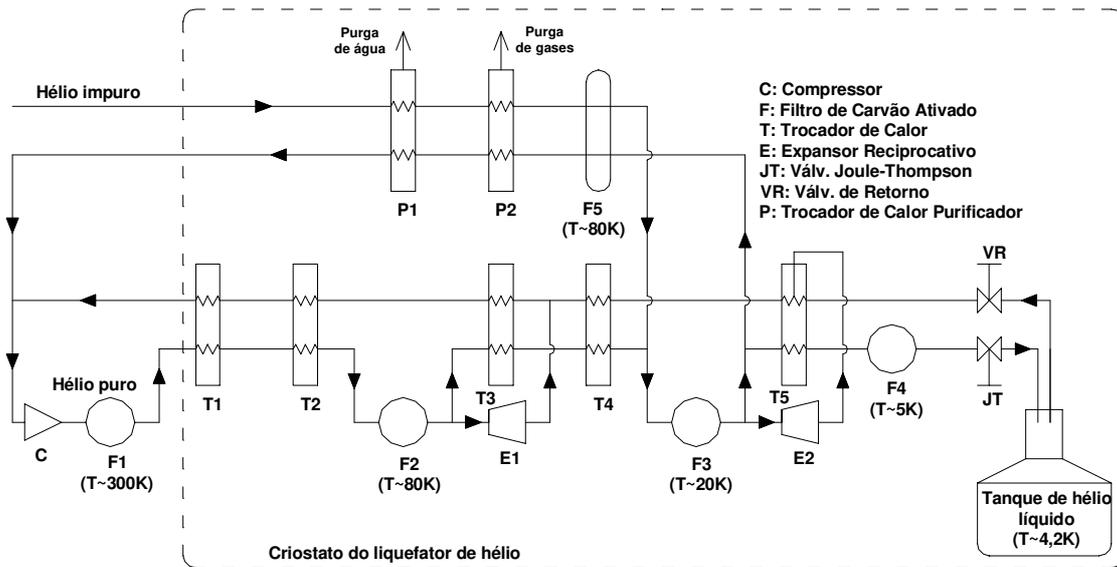


Figura 4.10 – Esquema do processo de liquefação de hélio Collins<sup>[PSI-98]</sup>.

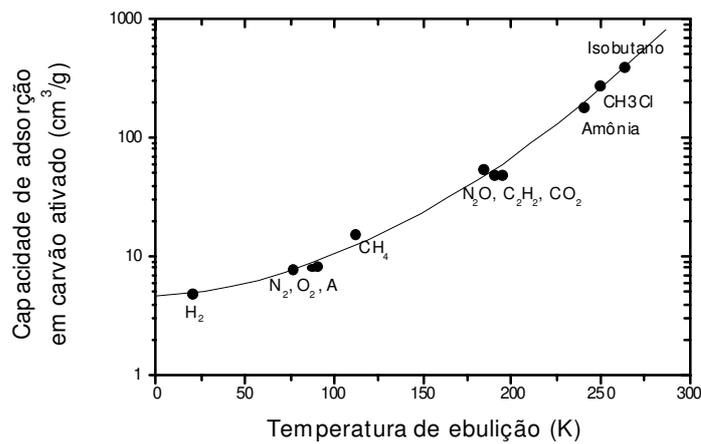


Figura 4.11 – Capacidade de Adsorção X Ponto de ebulição para diferentes gases<sup>[Brunauer-45]</sup>.

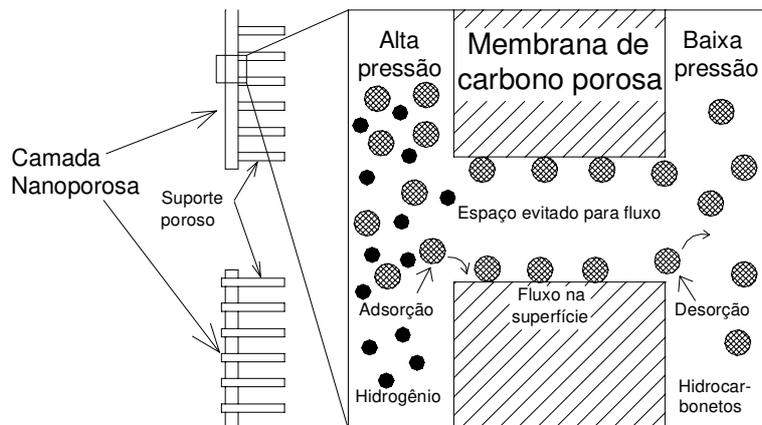


Figura 4.12 – Esquema de Membrana de Material Carbono<sup>[Rao-93]</sup>.

#### 4.6.2 - DIFUSÃO GASOSA EM MEIOS POROSOS DE MISTURAS COM CONSTITUINTES SEMELHANTES

Quando a mistura gasosa a ser separada for de substâncias com propriedades físico-químicas semelhantes, o que significa ter um comportamento de solubilidade e um regime de adsorção de equilíbrio semelhantes, então o fator predominante para a separação que passa a governar o regime da difusão gasosa está relacionado com as dimensões moleculares do sólido e dos gases. O critério básico para caracterização do regime de difusão de um gás por um certo duto é o tipo de colisão que as moléculas gasosas sofrem preferencialmente, ou seja, se são do tipo molécula-molécula ou do tipo molécula-parede. Para caracterização do regime de difusão gasosa, define-se o Número de Knudsen ( $N_k$ ) pela expressão abaixo que estabelece 3 regimes de difusão: regimes viscoso, intermediário e molecular<sup>[Walker-66]</sup>. O regime viscoso é, ainda, subdividido em laminar e turbulento de acordo com o valor do Número de Reynolds ( $R_e$ ), também mostrado abaixo. O regime molecular também recebe uma subdivisão em difusão ativada ou não ativada de acordo com a relação entre o diâmetro do tubo pelo qual escoo o gás e o diâmetro cinético da molécula gasosa, que implica na existência ou não de uma estrutura de potencial (barreira ou poço) que a molécula tem que atravessar para caminhar pelo meio poroso. No caso de difusão molecular, passa a ter peso, então, as forças de interação das moléculas do sólido com as moléculas gasosas e entra em questão o fenômeno que é a adsorção que será discutido no tópico 4.7. A tabela 4.5 mostra os valores típicos do Número de Knudsen ( $N_k$ ) e do Número de Reynolds ( $R_e$ ) nos diversos regimes de difusão gasosa.

$$N_K = \frac{D_d}{\lambda}, \quad \text{sendo: } \lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma_c^2 p}, \quad \text{para o gás ideal, temos que:}$$

$$pV = NkT \Rightarrow C_T = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma_c^2 C_T} = \frac{0,707}{\pi\sigma_c^2 C_T}$$

$$R_e = \frac{\rho v^{esc} D_d}{\eta}$$

sendo:

$D_d$  dimensão média do duto pelo qual escoo o gás.(m)  
 $\lambda$  livre caminho médio da molécula gasosa. (m)  
 $C_T$  concentração gasosa. ( $m^{-3}$ )  
 $\sigma$  diâmetro cinético da molécula gasosa (m)

$k = 1,38 \times 10^{-23}$  J/K constante de Boltzman  
 $p$  pressão ( Pa )  
 $\rho$  densidade do gás (  $kg/m^3$  )  
 $v^{esc}$  velocidade de escoamento do gás (m/s)  
 $\eta$  viscosidade do gás ( $m.s.m^{-1}$ )

Tabela 4.5 - Valores típicos de  $N_k$  e  $R_e$  nos diversos regimes de difusão gasosa<sup>[Walker-66]</sup>

	$N^o$ - Knudsen	Colisões Predominantes
<b>Regime de Difusão Viscoso</b>	$N_k > 110$	molécula-molécula
Viscoso Laminar. $R_e < 1100$		
Viscoso Turbulento. $R_e > 2100$		
<b>Regime de Difusão Intermediário</b>	$1 < N_k < 110$	a frequência de colisões molécula – molécula é da mesma ordem que a frequência de colisões molécula - parede
<b>Regime de Difusão Molecular ou de Knudsen</b>	$N_k < 1$	molécula - parede
Difusão Ativada. $D_d \rightarrow \sigma$		
Difusão Não Ativada $D_d \gg \sigma$		

#### 4.6.3 - DIFUSÃO GASOSA EM CARVÕES ATIVADOS

Conforme discutido anteriormente, os microporos de materiais carbonosos são geralmente considerados ser do tipo fenda. Esta afirmação está de acordo com o resultado experimental de que moléculas planares tem mais fácil acesso a estes poros que moléculas esféricas<sup>[Dacey-54]</sup>. Medidas de calor de adsorção também indicam um formato tipo fenda para estes poros<sup>[Perret-58]</sup>.

Trabalhos teóricos pioneiros que discutem o fenômeno de difusão gasosa e de adsorção de gases nobres em meios porosos, analisando a energia potencial de interação entre os átomos destes gases nobres em sólidos cristalinos, aparecem no final da década de 60<sup>Ricca-71</sup>. A maioria destes modelos utilizava como uma representação razoavelmente precisa para a interação gás-sólido, no caso de moléculas não polares, a função potencial empírica de Lennard-Jones (LJ) "12-6"<sup>[Sing-82]</sup>.

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

sendo  $\epsilon$  e  $\sigma$  são parâmetros empíricos de interação entre diferentes pares de átomos. O termo  $r^{-6}$  é a energia potencial associada à força atrativa de longo alcance, também chamada força de dispersão de London (relacionada a um momento de dipolo induzido flutuante, cuja amplitude e orientação variam muito rapidamente e termo  $r^{-12}$  é a energia potencial associada à força repulsiva de curto alcance (compreendido em termos do princípio de exclusão de Pauli). Este potencial está sempre presente, não importando a natureza das espécies adsorvida e adsorvente. Na construção de tais modelos teóricos, considera-se que:

- O gás adsorvido é um sistema distinto movendo-se no campo produzido pelo sólido;
- O perfil do potencial sentido por uma molécula do gás, é estimado em termos de contribuições aditivas entre o potencial de interação da molécula gasosa e uma molécula do sólido, somadas sobre todo o sólido.

No caso de um sistema de microporos, o fenômeno da adsorção é intensificado em relação a uma parede simples pelo efeito somatório de forças atrativas das paredes opostas. Everett (1975) calcula o perfil da energia potencial do sistema poro tipo fenda com uma molécula gasosa no plano central  $\alpha$ , através de modelamento baseado no potencial de interação Lennard-Jones. O autor desenvolve um modelo visando uma abordagem mais próxima do sistema físico tratado. Para isto, adota como modelo de poro tipo fenda dois casos:

- A fenda sendo formada por dois planos paralelos entre si com  $n$  centros interagentes por unidade de área.
- A fenda formada por duas placas semi-infinitas de espessura  $t$  que leva em conta a interação de várias camadas atômicas do sólido com a molécula gasosa no plano  $\alpha$ .

O resultado deste trabalho mostra a existência de dois mínimos próximos aos planos basais quando a distância entre os planos formadores do microporo  $2d$  é grande e mostra que ocorre a coalescência destes dois poços gerando um único poço no plano central quando a distância de separação entre os planos diminui. Na figura 4.13 é mostrado um esboço deste Potencial.

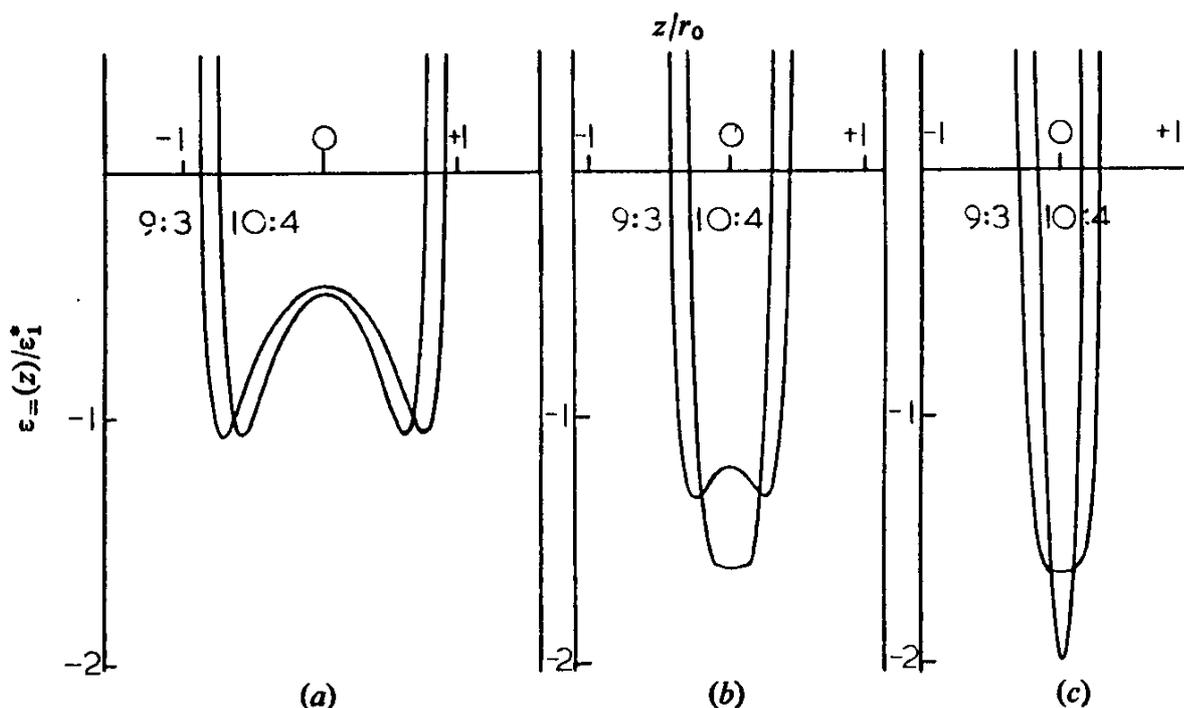


Figura 4.13 – Perfil da energia potencial para um átomo adsorvido em um poro tipo fenda. Dois modelos de poros são analisados: O potencial (10:4) correspondente a um microporo formado por planos paralelos e o potencial (9:3) correspondente a um microporo formado por placas paralelas. A abertura do microporo (distância entre os planos ou as placas) é  $d$  e  $r_0$  é a distância na qual o potencial Lennard-Jones é nulo. Três situações são analisadas: (a)  $d/r_0 = 1,60$ , (b)  $d/r_0 = 1,14$  e (c)  $d/r_0 = 1,00$ . A distância encontrada na qual um duplo mínimo torna-se um único mínimo é  $d = 1,14043r_0$  para o potencial (10:4) e  $d = r_0$  para o potencial (9:3)<sup>[Everett-75]</sup>.

Um outro exemplo de aplicação do potencial LJ, é o trabalho de Rao e co-autores<sup>Rao-85, 86, 87 e 91</sup>. Numa extensão ao estudo do fenômeno de difusão gasosa de gases nobres em PMC de Walker<sup>Walker-66</sup>, Rao e co-autores elaboraram um modelo teórico baseado no potencial empírico LJ aplicável a moléculas esféricas ou lineares, considerando o microporo da PMC como sendo do tipo fenda formado pelo volume entre duas paredes paralelas compostas por planos basais de grafite. O processo de difusão gasosa é descrito por um potencial caracterizado por uma barreira de energia  $E_1$ , que a molécula do gás tem que superar para ganhar admissão no poro, e por uma barreira de energia  $E_2$ , que a molécula do gás tem que superar para caminhar ao longo do poro. Ambos os termos influenciam a taxa de difusão total e a energia de ativação para difusão através destes poros. Na figura 4.14 é apresentado um esboço do Potencial calculado por Rao e co-autores, realçando que a análise da difusão gasosa, para o sistema sólido/gás, está diretamente ligada à separação entre as paredes dos planos basais de grafite, e definindo um parâmetro fundamentalmente importante, o “critical pore dimension” - CPD. É a dimensão de poro definida como sendo a separação entre os planos basais de grafite, abaixo do qual o potencial para difusão

torna-se zero e o processo de difusão torna-se ativado e a molécula precisa ter uma certa energia de ativação para atravessar o poro. O modelo foi aplicado a diversos gases não esféricos e proporcionou uma explicação da difusão gasosa e da seletividade promovida pela PMC para alguns casos. Os autores encontram os valores para o CPD listados abaixo. Ressalta-se que a diferença entre o CPD do N<sub>2</sub> e do O<sub>2</sub> é de 0,028 nm e entre o N<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub> é de 0,033 nm, precisões estas alcançadas nas PMC's para adsorção seletiva dos gases.

Gás	He	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar
CPD (nm)	0,508	0,541	0,542	0,544	0,548	0,572	0,575

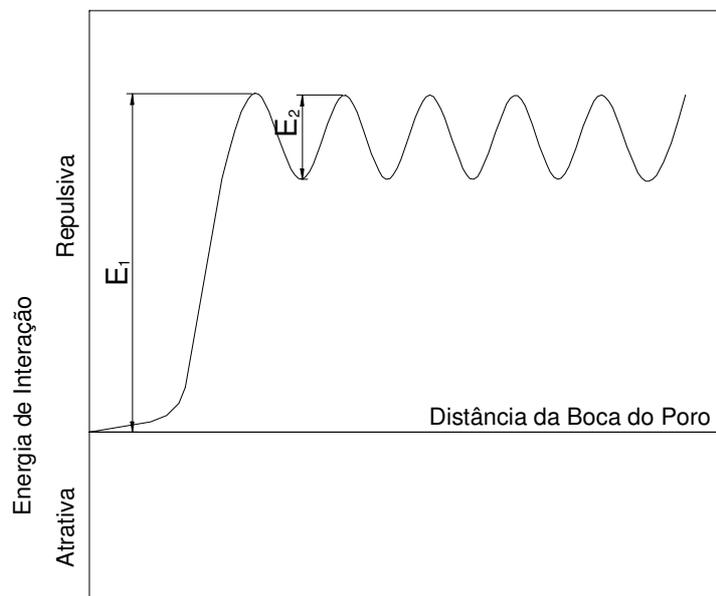


Figura 4.14 – Esboço do potencial de interação do sistema PMC-gás.  $E_1$  é a energia de admissão no poro e  $E_2$  é a energia de difusão ao longo do poro<sup>[Rao-85]</sup>.

## 4.7 - ADSORÇÃO

### 4.71. - ASPECTOS GERAIS

A adsorção divide-se em dois tipos segundo a natureza das forças: adsorção química e adsorção física. Aqui nos restringiremos apenas ao segundo tipo. A adsorção física é o fenômeno

da retenção de moléculas gasosas junto a superfície de um sólido por um certo tempo. Como a adsorção se dá na superfície do sólido, adsorventes desenvolvidos para aplicações práticas devem apresentar grande área superficial específica. Processos de Ativação desenvolvem poros de dimensões moleculares (microporos) dentro da partícula de carvão. Vasto número destes poros em cada partícula produz alta área superficial específica. Tipicamente CA apresentam áreas variando de 500 a 1500 m<sup>2</sup>/g. Além disso, a acessibilidade dos microporos deve ser efetiva e isto é proporcionado pelos mesoporos e macroporos.

O mecanismo básico da adsorção e da condensação de um gás é similar. A natureza das forças que levam a adsorção de um dado Adsorvato numa superfície de um adsorvente ou que promovem a condensação deste gás são de natureza elétrica. A energia potencial  $\Phi(z)$  de uma molécula gasosa, a uma distância  $z$ , devido interação eletrostática com uma superfície adsorvente pode ser representada pela expressão geral<sup>[Gregg-82]</sup>:

$$\Phi(z) = \Phi_D + \Phi_R + \Phi_P + \Phi_{F\mu} + \Phi_{\dot{F}Q}$$

sendo:

$\Phi_D$  e  $\Phi_R$  → correspondem a energia do potencial LJ que inclui a energia potencial de dispersão atrativa  $\Phi_D = -Cr^{-6}$  e a energia potencial devido a força repulsiva de curto alcance  $\Phi_R = Br^{-12}$ . Este potencial está sempre presente, não importando a natureza do adsorvido e do adsorvente. O termo atrativo está associado a um momento de dipólo induzido flutuante, cuja amplitude e orientação variam muito rapidamente. O termo repulsivo de curto alcance pode ser compreendido em termos do princípio de exclusão de Pauli. A penetração das nuvens eletrônicas só é permitida com a promoção de elétrons a estados mais elevados o que requer mais energia.

$\Phi_P = -\frac{1}{2}\alpha^2 F$  → é a energia de interação devido a indução de dipólo na molécula gasosa devido a possível polaridade apresentada pelo sólido que gera um campo elétrico  $F$  no centro da molécula gasosa a qual possui polaribilidade  $\alpha$ .

$\Phi_{F\mu} = -F\mu \cos\theta$  → é a energia devido a interação de um possível momento de dipólo elétrico permanente  $\mu$  da molécula gasosa com o campo elétrico  $F$  gerado pelo sólido, sendo  $\theta$  o ângulo entre o campo e o eixo do dipólo. Interações eletromagnéticas podem aparecer quando há movimento da partícula (exemplo: oscilações).

$\Phi_{\dot{F}Q}$  → é a energia de interação quando o Adsorvato apresentar um momento de quadripólo  $Q$ , como por exemplo CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, sendo  $\dot{F}$ , o gradiente do campo elétrico.

Estas interações dão origem às ligações de van de Waals que ocorrem sempre entre dois átomos próximos e são de baixa intensidade, tipicamente de 20 KJ/mol, e só são levadas em conta quando um outro mecanismo de força atômico-molecular muito mais forte (como ligações iônicas, covalentes ou metálicas) não está presente (ver tabela abaixo). O nome desta ligação é devido ao trabalho de van de Waals para explicar a cinética de gases que resultou na equação de estado de mesmo nome que aplica-se melhor que a equação de estado de gás ideal em regime de altas pressões.

Natureza da força envolvida	Energia típica	
	KJ/mol	eV/molécula
Iônica	~1000	10
Metálica	~300	3
Covalente	~200	2
Ponte de H	~50	0,5
Van der Waals	~20	0,2

#### 4.7.2 - ADSORÇÃO ESTÁTICA

A capacidade de adsorção (C) de qualquer adsorvente é função da pressão (p) e da temperatura (T). Assim o desempenho de um adsorvente é descrito por uma superfície no espaço C – P – T, cujo perfil típico é mostrado na figura 4.15<sup>[Wilson-71]</sup>.

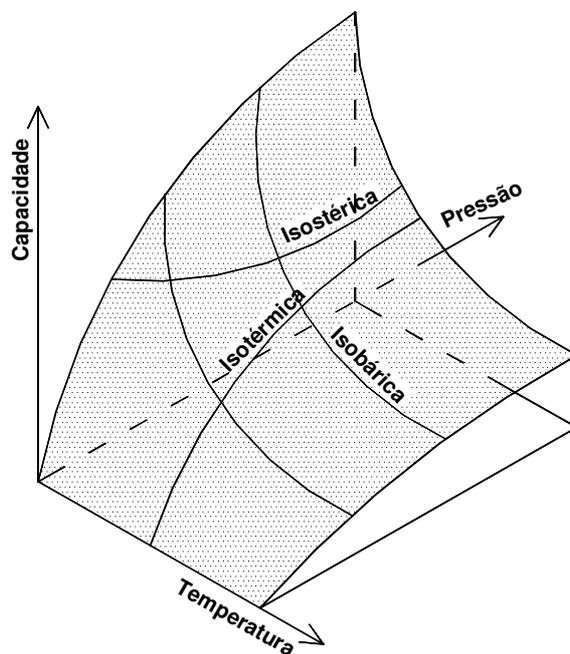


Figura 4.15 – Superfície representativa da capacidade de adsorção de um adsorvente em função da temperatura e pressão<sup>[Wilson-71]</sup>.

Isotéricas podem ser utilizadas para determinar o valor do calor de adsorção de maneira análoga a determinação do calor de vaporização da curva pressão-vapor da relação Clausius - Clapeyron: O log da pressão é plotado contra o inverso da temperatura para pontos ao longo da isostera. A curvatura destas curvas dá o calor de adsorção para uma particular capacidade. O calor de adsorção não varia muito com a temperatura e a curva será aproximadamente linear.

Isotermas são extremamente úteis pois, em geral, os dados de equilíbrio de adsorção de um dado adsorvente são determinados e apresentados por estas curvas. Assim são de grande importância no projeto de sistemas de adsorção uma vez que em geral os leitos de adsorção trabalham essencialmente a temperatura constante, enquanto a pressão e capacidade dos gases adsorvidos são variados. Há dezenas de milhares de registros na literatura de isotermas para diversos tipos de adsorventes e gases. Contudo, a maioria destas isotermas resultam de adsorção física e podem ser convenientemente agrupadas em 5 classes, os tipos de I a V da classificação originalmente proposta por Brunauer, Emmett and Teller (classificação BET)<sup>[Gregg-82]</sup>. Na figura 4.16 abaixo é mostrado um esboço destes tipos de isotermas. Cada tipo de isoterma está relacionado ao tipo de poro envolvido: Isoterma do tipo I está relacionada a adsorção em microporos e foram representadas na figura 4.16. Isotermas do tipo II estão relacionadas a adsorção em sistemas não porosos. Isotermas do tipo IV estão relacionadas ao fenômeno de capilaridade que ocorre em mesoporos. Finalmente, isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos.

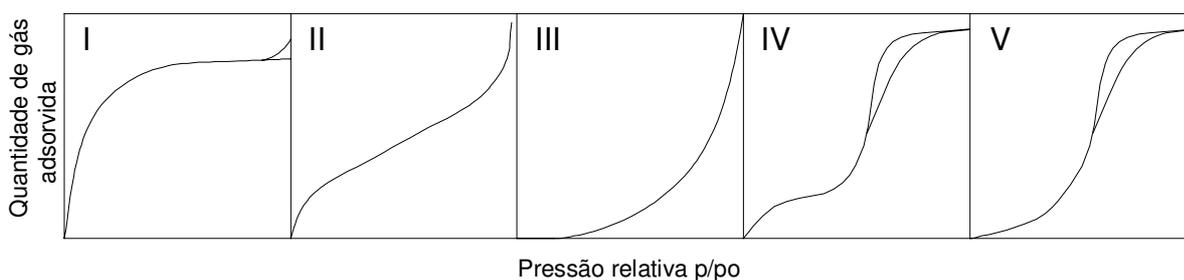


Figura 4.16 – Isotermas típicas<sup>[Gregg-82]</sup>

Isobáricas em geral não trazem informações significativas e em geral são plotadas apenas para checar a consistência de uma família de isotermas.

Uma forma alternativa as curvas C – P – T para representação de dados de equilíbrio de adsorção para um dado sistema sólido – gás são equações empíricas que se aproximam destas curvas ou equações derivadas de várias teorias de adsorção. Estas equações são úteis principalmente para extrapolação de dados conhecidos. Algumas dos principais modelos extensamente discutidos na literatura são resumidos abaixo:

Teoria da Monocamada de Langmuir: Em 1918, Langmuir<sup>[Langmuir-18]</sup> propôs sua teoria para explicar a adsorção de uma superfície simples, infinita e não porosa. O modelo baseia-se na hipótese de mobilidade das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, a medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície. A quantidade de gás adsorvida  $n$  é geralmente expressa em mols ou gramas de gás por unidade de massa (1g) do material adsorvente. A capacidade de adsorção de uma monocamada ( $n_m$ ) é, então, a quantidade de adsorvato que pode ser acomodada em toda superfície, em uma única camada (monocamada) completamente cheia. A relação entre a área específica do material (área de 1g) e a capacidade de adsorção de uma monocamada, expressa em mols de adsorvido por grama de adsorvente, é  $A = n_m a_m L$ , onde  $a_m$  é a área média ocupada por uma molécula do adsorvido e  $L$  é o número de Avogrado.

No modelo da monocamada, Langmuir propôs que os estados de energia de moléculas adsorvidas são independentes da presença de outras moléculas adsorvidas nas vizinhanças. Assume-se ainda, que as moléculas adsorvidas estão em equilíbrio dinâmico com as moléculas na fase gasosa, ou seja, a taxa de moléculas na fase gasosa que colidem com a superfície do sólido e condensam em sítios desocupados é igual a taxa de moléculas que evaporam dos sítios ocupados.

Se a fração dos sítios ocupados é  $\theta_l$  e a fração dos sítios desocupados é  $\theta_o$ , tal que  $\theta_o + \theta_l = 1$ , então a taxa de condensação é  $a_l k p \theta_o$ , onde  $p$  é a pressão;  $a_l$  é um coeficiente de condensação, isto é, a fração de moléculas incidentes que de fato condensam na superfície e  $k = (\frac{1}{2}) \cdot (\frac{L}{\sqrt{MRT}})$  é uma constante dada pela teoria cinética de gases, onde  $M$  é o peso molecular do gás.

O processo de evaporação das moléculas adsorvidas é um processo ativado no qual a energia de ativação é igual ao calor de adsorção isostérico  $q_l$ . A taxa de evaporação das

moléculas adsorvidas é dada por  $z_m \theta_1 \nu_1 e^{-\frac{q_1}{RT}}$  onde  $z_m$  é o número de sítios por unidade de área;  $\nu_1$  é a frequência de vibração da molécula na direção normal a superfície.

Igualando as taxas de condensação e evaporação:  $a_1 k p \theta_0 = z_m \theta_1 \nu_1 e^{-\frac{q_1}{RT}}$ .

Escrevendo  $\theta_1 = \frac{n}{n_m}$ , obtêm-se a equação de Langmuir para o caso em que a adsorção

é confinada a uma monocamada:  $\theta_1 = \frac{n}{n_m} = \frac{Bp}{1 + Bp}$  sendo  $B = \frac{a_1 k}{z_m \nu_1} e^{-\frac{q_1}{RT}}$ .

Langmuir referiu-se a possibilidade de que o mecanismo de evaporação-condensação poderia ser também aplicado a segunda camada bem como nas camadas seguintes, mas a equação que ele deduziu para este caso é muito complexa e tem sido pouco usada.

Teoria das Multicamadas BET: Em 1938, Brunauer, Emmett and Teller<sup>[Brunauer-38]</sup> propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir e introduzindo algumas hipóteses simplificadoras, admitindo a possibilidade de que uma camada é capaz de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra. As hipóteses básicas deste modelo, as quais são alvo de críticas e correções de outros modelos, são:

- Homogeneidade da superfície do sólido. O modelo não considera possíveis distorções no potencial da superfície "gerado por impurezas e defeitos".
- Não consideração das forças horizontais entre uma molécula e suas moléculas vizinhas na mesma camada. Considera-se apenas as interações verticais entre adsorvente e molécula adsorvida.
- Todas as camadas, exceto a primeira, são tratadas de modo equivalente. O modelo não prevê um mecanismo de decaimento do potencial atrativo gerado na superfície.
- A entalpia (calor) de adsorção é igual à entalpia (calor) de condensação  $q_L$ .
- As condições de evaporação e condensação, a partir da segunda monocamada, são idênticas, isto é:  $\nu_2 = \nu_3 = \dots = \nu_i$  e  $a_2 = a_3 = \dots = a_i$

Quando aplicado a segunda camada, o mecanismo de Langmuir requer que a taxa de condensação de moléculas da fase gasosa sobre moléculas já adsorvidas na primeira camada, seja

igual a taxa de evaporação da segunda camada, isto é:  $a_2 k p \theta_1 = z_m \theta_2 v_2 e^{-\frac{q_2}{RT}}$ . Para a  $i$ -ésima camada temos:  $a_i k p \theta_{i-1} = z_m \theta_i v_i e^{-\frac{q_i}{RT}}$ .

O modelo implica que para qualquer pressão abaixo da pressão de saturação de vapor, a fração da superfície coberta com 1,2,..., $i$  moléculas será  $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i$  respectivamente de modo que a espessura da camada adsorvida não será constante. Portanto, em uma área superficial específica  $A$ , o número de moléculas  $Z$  adsorvidas será:  $Z = A z_m (\theta_1 + 2\theta_2 + \dots + i\theta_i)$  e a quantidade adsorvida em mols será:  $n = \frac{A z_m}{L} \cdot \sum_1^i (i\theta_i)$ . Podemos então escrever:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c \left( \frac{p}{p^o} \right)}{\left( 1 - \frac{p}{p^o} \right) \left( 1 + c - \frac{p}{p^o} \right)} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p}{n(p^o - p)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{(c-1)}{n_m c} \frac{p}{p^o}$$

Sendo:  $c = \frac{a_1 v_2}{a_2 v_1} e^{-\frac{(q_1 - q_L)}{RT}}$

Na prática é comum tomar-se:  $c = e^{-\frac{(q_1 - q_L)}{RT}}$ , onde  $(q_1 - q_L)$  é o calor de adsorção.

Se plotado  $\frac{n}{n_m}$  contra  $\frac{p}{p^o}$ , a equação acima gera curvas cujo formato depende de  $c$  como mostrado na figura 4.17.

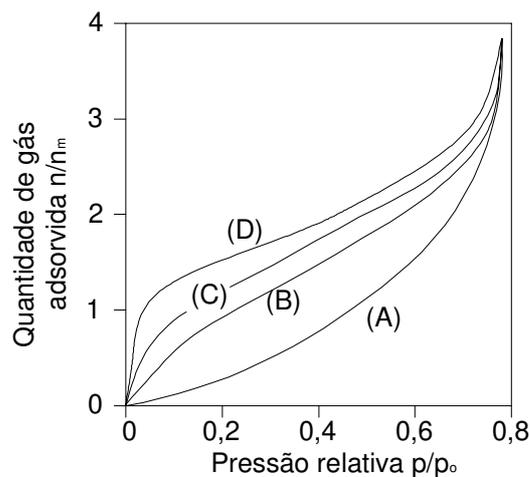


Figura 4.17 – Curvas de  $n/n_m \times p/p^o$ , calculadas da equação BET para diferentes valores de  $c$ :

(A)  $c = 1$ , (B)  $c = 11$ , (C)  $c = 100$ , (D)  $c = 10\,000$  [Gregg-82]

Observa-se nesta figura que o pescoço da curva torna-se mais acentuado para valores maiores de  $c$ . Para valores de  $c$  menor que 2, mas ainda positivos, a equação BET resulta numa isoterma do tipo III (ver fig. 4.16). No caso de  $c > 2$ , o ponto de inflexão da isoterma BET (chamado de ponto B), tende, mas não necessariamente coincide, com o preenchimento da primeira camada ( $n/n_m=1$ ). Para  $c = 9$ , o ponto B corresponde exatamente ao valor da quantidade adsorvida associada ao preenchimento da primeira camada. Para  $c > 9$ , difere de até 15% e para  $c$  abaixo de 9 difere ainda mais, até que para  $c = 2$ , o ponto de inflexão desaparece.

BET modificada: Se o número de camadas moleculares, mesmo na pressão de saturação, é restrito a um número finito  $N$  (pela parede de um microporo por exemplo), o tratamento BET

leva a equação modificada (restringe-se a soma da equação  $n = \frac{Az_m}{L} \cdot \sum_1^i (i\theta_i)$  a  $N$  termos):

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c \left( \frac{p}{p^0} \right) \left[ 1 - (N-1) \left( \frac{p}{p^0} \right)^N + N \left( \frac{p}{p^0} \right)^{N+1} \right]}{\left[ 1 - \frac{p}{p^0} \right] \left[ 1 + (c-1) \left( \frac{p}{p^0} \right) - c \left( \frac{p}{p^0} \right)^{N+1} \right]}$$

A equação BET modificada se reduz a equação de Langmuir para  $N = 1$ . A figura 4.18 é uma ilustração do processo de adsorção em um meio poroso através do preenchimento das monocamadas.

Plot BET: Quando se faz o gráfico  $\frac{p}{n(p^0 - p)}$  por  $\frac{p}{p^0}$ , obtêm-se uma linha reta de inclinação

$s = \frac{c-1}{n_m c}$  e que intercepta o eixo vertical em  $i = \frac{1}{n_m c}$ . Resolvendo estas duas equações

simultaneamente, temos:

$$n_m = \frac{1}{s+i} \quad e \quad c = \frac{s}{i} + 1$$

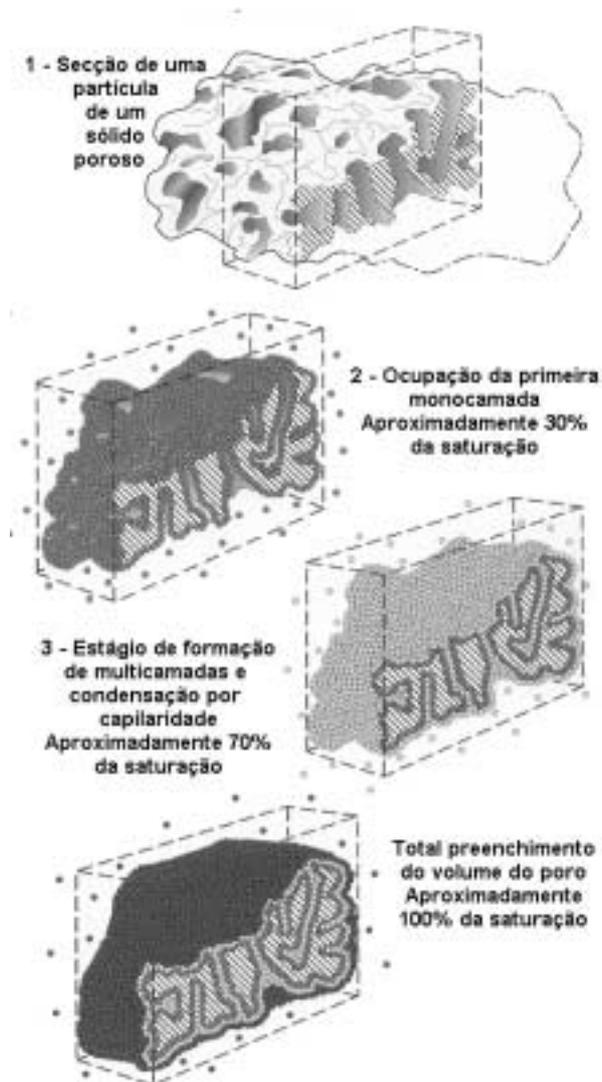


Figura 4.18 Representação do preenchimento das monocamadas em um sólido poroso<sup>[QUANTACHROME-95]</sup>

BET modificada com coeficiente  $k$ : Com o objetivo de encontrar uma equação que se ajusta-se melhor aos dados experimentais, Brunauer e seus colaboradores propuseram em 1969 uma modificação na equação BET baseados na hipótese de que o número de camadas moleculares na pressão de saturação  $p^0$ , mesmo em uma superfície aberta é finito (aproximadamente 5 ou 6) e que  $\frac{n}{n_m}$  tende a infinito apenas numa pressão hipotética maior que  $p^0$ . Estas hipóteses permitem introduzir o coeficiente  $k$  com valor menor que a unidade. De fato, esta equação é idêntica a equação proposta por Anderson<sup>[Anderson-46]</sup> em 1949, porém, baseado em um modelo diferente.

$$\frac{k \left( \frac{p}{p^0} \right)}{n \left( 1 - k \left( \frac{p}{p^0} \right) \right)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{(c-1)}{n_m c} k \left( \frac{p}{p^0} \right)$$

Teoria de adsorção em microporos: Qualquer modelo teórico para a explicação da adsorção em microporos deve levar em conta o fato de que a isoterma tipo I característica de sistemas microporosos não aumenta continuamente como uma isoterma tipo II, mas, tende a um valor limite de saturação. Este limite existe porque os poros são estreitos e não podem acomodar mais que uma única camada em suas paredes.

É natural, portanto, tentar explicar a adsorção em microporos, a partir da teoria de Langmuir (embora esta tenha sido modelada inicialmente para uma superfície não porosa). A isoterma fica então escrita como:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{Bp}{1 + Bp} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{n}{n_m} = \frac{c \left( \frac{p}{p^0} \right)}{1 + c \left( \frac{p}{p^0} \right)}$$

### 4.7.3 - ADSORÇÃO DINÂMICA

A utilização de Peneiras Moleculares em processos de separação de um componente em uma mistura gasosa (ou líquida) tais como purificação de gases, catálise heterogênea e outros processos afins, baseia-se na maior ou menor capacidade de adsorção, em regime dinâmico, de um dado componente da mistura. PMC para aplicação em processos de separação de misturas gasosas são usualmente fabricados na forma granular ou na forma de peletas extrudadas com a adição de algum ligante e são normalmente empacotados em leitos de geometria adequada que são, geralmente, cilindros verticais com fluxo descendente paralelo ao eixo. Alguns componentes de uma mistura gasosa passando pelo leito são completamente adsorvidos, enquanto outros passam sem sofrer qualquer alteração. O produto de interesse pode tanto ser o gás adsorvido (obtido na fase de Desorção) quanto o gás não adsorvido (obtido, portanto na fase de Adsorção). No apêndice PSA é apresentado um resumo das principais aplicações de processos que empregam Peneiras Moleculares.

A dinâmica do processo de adsorção pode ser descrita da seguinte forma (ver figura 4.19): A mistura alimentadora A + B é introduzida no leito de PMC. O gás mais facilmente adsorvível (no caso B) é retido no leito numa região chamada zona de adsorção. A medida que o adsorvente torna-se saturado, a zona de adsorção move-se ao longo do leito. Na frente da zona de adsorção o gás de alimentação é essencialmente livre do gás Adsorvato B. Atrás da zona de adsorção, o gás de alimentação mantém a sua composição inicial e está em equilíbrio com o adsorvente. Quando

a frente da zona de adsorção alcança o final do leito, a concentração do gás Adsorvato B no gás de saída começa a aumentar tendendo para a concentração do gás de alimentação. O tempo no qual os gases adsorvíveis aparecem no gás de saída é chamado tempo de corte (“breakthrough”) e a curva concentração de gases adsorvíveis X tempo é conhecida como curva de corte. É normalmente desejado parar o fluxo de alimentação da mistura A + B antes do tempo de corte. Operação contínua pode ser obtida trabalhando-se com dois ou mais leitos operando alternadamente: enquanto um deles está em processo de Adsorção, os demais estão em processo de Desorção para sua regeneração. Existem sistemas que executam a regeneração do leito por despressurização do mesmo (Pressure Swing Adsorption – PSA), por um sistema de despressurização reforçado pela evacuação do leito (Vacuum Pressure Swing Adsorption VPSA) e por aquecimento do leito (Thermal Swing Adsorption – TSA) ou pela combinação destes métodos em plantas mais complexas. Grande parte do custo de um sistema de adsorção dinâmica está associado com o processo de regeneração adotado. O tempo necessário para a regeneração frequentemente é o fator determinante do tempo de ciclagem dos leitos individuais.

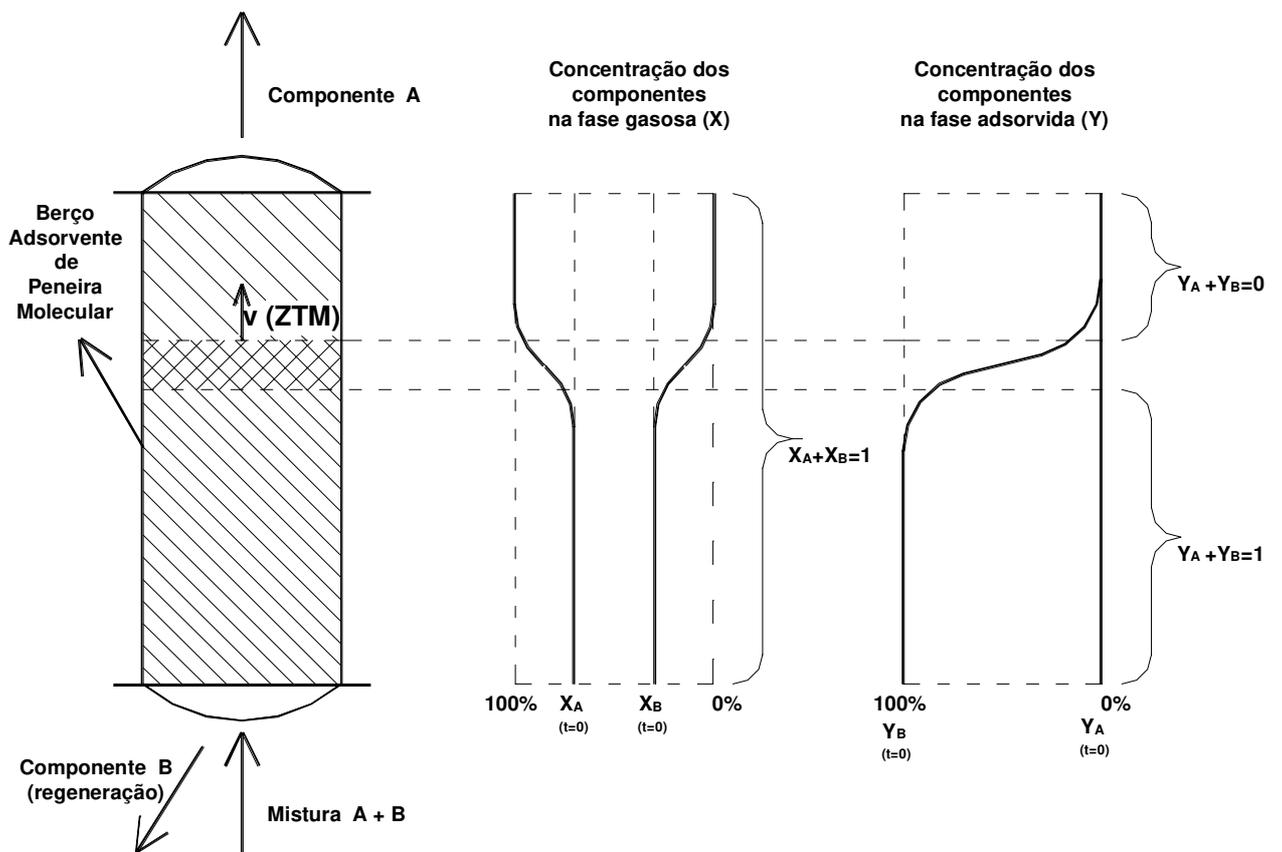


Figura 4.19 – Esquema do funcionamento de um leito adsorvente

Uma descrição genérica do comportamento dinâmico de um leito fixo adsorvente real é difícil devido ao grande número de variáveis envolvidas. Alguns modelos assumem hipóteses simplificadoras, tais como:

- Uma uniforme relação de equilíbrio existe através do leito adsorvente;
- A concentração inicial do Adsorvato é uniforme ao longo do leito;
- O leito adsorvente está inicialmente a uma temperatura uniforme, igual a do gás de alimentação;
- O gás de alimentação tem pressão, temperatura, taxa de fluxo e composição constantes;
- Não há gradiente radial na temperatura, taxa de fluxo e composição dos gás.
- O gradiente de pressão longitudinal é desprezível;
- A mudança de fluxo, devido a adsorção parcial do Adsorvato do gás de alimentação, é desprezível;
- O efeito da dispersão longitudinal no gradiente da composição é desprezível.

Os principais modelos descrevendo a adsorção dinâmica em um Leito de Peneira Molecular são:

Rosen (1952 e 1954): Assume uma isoterma linear, resistência difusional do bulk da peleta, resistência à difusão intra peleta e operação isotérmica. Em geral este modelo é aplicado a sistemas com uma concentração de Adsorvato muito diluída e com baixa pressão de alimentação. O modelo baseia-se numa resolução analítica, na forma de uma função de Hankel integrada no plano complexo e apresenta cálculos numéricos para uma larga extensão de parâmetros. A dificuldade deste modelo está no fato de se precisar estimar os parâmetros de isotermas e da resistência difusional de bulk e intra peleta para determinar a equação analítica. Este modelo se aplica a sistemas com baixa concentração de Adsorvato e baixa pressão de gás de alimentação.

Treybal (1955): Inspirado no trabalho de Michaels (1952) descrevendo sistemas de troca iônica através do conceito de Zona de Transferência de Massa - ZTM, descreve o comportamento dinâmico de leitos adsorventes assumindo uma difusão isotérmica. Os resultados obtidos neste modelo são representados pela superfície Pressão parcial X Comprimento do Leito X Tempo, mostrada na figura 4.20. Nesta condição de difusão, a ZTM tem comprimento constante ao longo do leito e se desloca com velocidade também constante. À frente da ZTM o leito está livre de Adsorvato e atrás está saturado. Para aplicação deste modelo é preciso saber as capacidades de adsorção nas condições de equilíbrio estático, assim como o comprimento de ZTM.

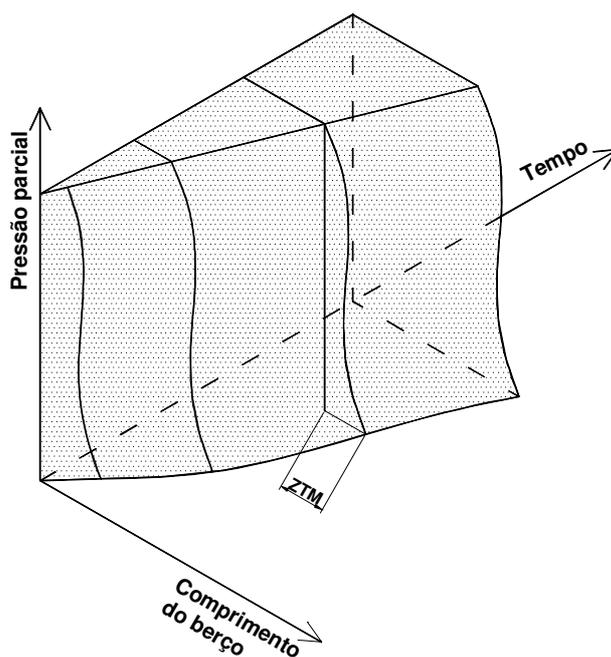


Figura 4.20 – Superfície de adsorção dinâmica em um processo isotérmico<sup>[Wilson-71]</sup>.

Leavitt (1962) estendeu o conceito ZTM para sistemas não isotérmicos (adiabáticos). Nestas condições duas ZTM são formadas, conforme mostra a figura 4.21:

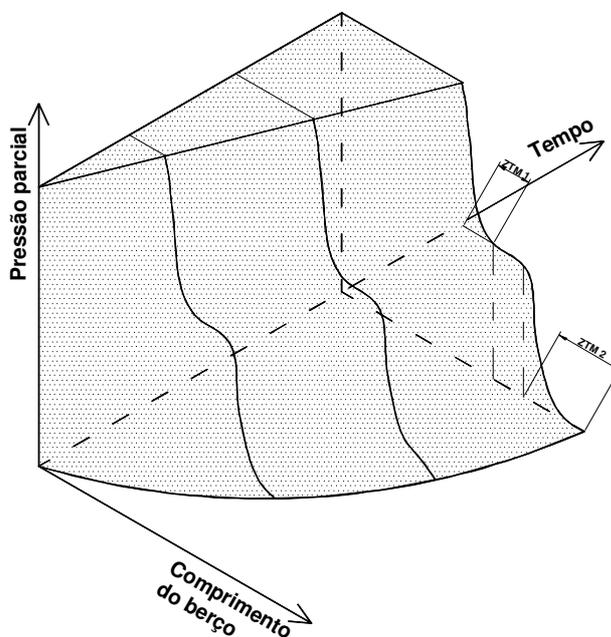


Figura 4.21 – Superfície de adsorção dinâmica em um processo adiabático<sup>[Wilson-71]</sup>.

## 4.8 - DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPORES EM MEIOS POROSOS (CARVÕES ATIVADOS)

No processo de Deposição de Vapores Químicos (DQV) um gás (ou uma mistura gasosa) é posto em contato com uma superfície sólida quente, reage dando início a um processo de nucleação e deposita camadas sólidas sobre a superfície do sólido. Estas camadas tem em geral espessura de dimensões moleculares e são fases termodinamicamente mais estáveis do que o gás de origem. Na prática, contudo, o mecanismo e a cinética podem ser extremamente complexos.

No caso de DQV em meios porosos tais como Carvões Ativados<sup>[Spear-82]</sup>, o problema envolve considerações a respeito do regime de difusão do gás, sendo que vários autores passam a chamar este processo de Infiltração de Vapores Químicos (IQV). O propósito desta nomenclatura é distinguir o processo de deposição de materiais em meios porosos do processo de deposição de filmes finos amplamente empregado na Indústria de semicondutores e de revestimentos para proteção ao desgaste de ferramentas e componentes sujeitos a condições ríspidas de abrasão e esforço mecânico.

Em se tratando de Materiais Carbonosos, a IQV tem sido extensivamente utilizada para<sup>[Spear-82]</sup>:

- Produção de coberturas resistentes a oxidação e ao desgaste mecânico em preformas de fibras de carbono (compostos Carbono-Carbono).
- Fabricação de PMC obtendo-se o controle da microporosidade do Carvão Ativado através do controle do processo de deposição do filme de carbono<sup>[Munzner-74]</sup>.

Termodinâmica: Qualquer hidrocarboneto irá tornar-se termodinamicamente instável em relação ao carvão em elevadas temperaturas. A deposição de carvão usualmente resulta em um aumento do volume do sistema tal que o termo de entropia  $T\Delta S$  na equação de energia livre torna qualquer termo de entalpia endotérmico. Cálculos da energia livre podem ser executados para prever o comportamento da deposição de carbono para vários hidrocarbonetos. Por exemplo, para o metano que é um dos mais estáveis, temperaturas excedente a 550 °C são necessárias para que a deposição de carvão seja termodinamicamente favorável<sup>[Spear-82]</sup>.

Mecanismo e Cinética: Importante contribuição para descrever o fenômeno de DQV foi apresentado por Spear (1982). O modelo de Spear baseia-se na existência de uma camada de contorno gasosa separando o gás bulk do substrato sólido, conforme é representado na figura 4.22:

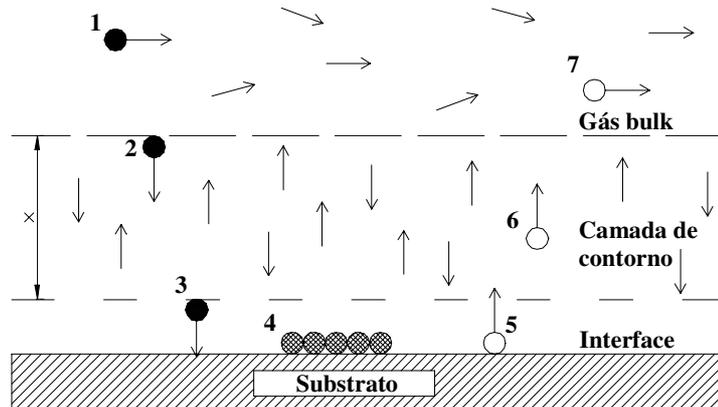


Figura 4.22 – Esquema do fenômeno de Deposição Química de Vapores<sup>[Spear-82]</sup>.

O modelo assume algumas hipóteses básicas:

- Completa mistura para formar um gás homogêneo na região de gás bulk.
- Na camada de contorno assume-se que o gradiente de pressão parcial dos gases reagentes e reagidos é perpendicular a superfície do substrato e, portanto, não ocorre difusão paralela ao substrato nesta camada.
- Existe condições de equilíbrio estável no sistema substrato – camada de contorno - gás bulk, ou seja, num dado elemento de volume do sistema, como o mostrado na figura 4.22, as variáveis P e T são constantes, independentes do tempo.
- Nenhuma reação ocorre na fase gasosa (tanto no gás bulk quanto na camada de contorno). Todas as reações químicas se dão no substrato.
- Existe a conservação de massa; a taxa de entrada de massa deve ser igual a taxa de saída mais a taxa de deposição.

O modelo de Spear descreve o processo IQV, subdividindo-o em 7 diferentes etapas:

1. O fluxo de gases reagentes é introduzido dentro do reator;
2. Ocorre a difusão laminar dos gases reagentes, através de camadas de contorno, para o interior do substrato;

3. Ocorre a adsorção dos reagentes na superfície do substrato;
4. Ocorre a reação dos reagentes resultando num composto sólido aderido a superfície e produtos gasosos adsorvidos à superfície;
5. Ocorre a desorção dos produtos gasosos das paredes do substrato;
6. Ocorre a difusão dos produtos gasosos, através de camadas de contorno, para fora do substrato;
7. O fluxo de produtos gasosos é escoado para fora do reator.

As etapas passos 1 e 7 são passos de transporte de massa, com a taxa da etapa 1 sendo determinada completamente pela taxa de entrada de gás controlada experimentalmente. A etapa 7 é controlada pela taxa de fluxo de gás total do sistema, com a química do gás determinada pela natureza e extensão das reações químicas que ocorrem no sistema.

As etapas 2 e 6 são processos de transporte de massa através da camada de contorno com taxa que depende da Primeira Lei de Fick e da Equação de Stefan. As correspondentes equações de fluxo para a espécie em transporte “i” podem ser escritas como:

$$J^i = \left( \frac{U}{RT} \right) p^i - \left( \frac{D^{ij}}{RT} \right) \cdot \left( \frac{\partial p^i}{\partial x} \right)$$

sendo:

$J^i$  fluxo de partículas da espécie “i” através da camada de contorno;

$U$  velocidade do fluxo gasoso perpendicular ao substrato causada pela mudança no número de mols do gás durante as reações químicas que ocorrem na superfície;

$R$  constante dos gases ideais;

$T$  temperatura absoluta;

$p^i$  pressão parcial da espécie “i”;

$D^{ij}$  coeficiente de difusão binário da espécie “i” através do carreador “j”;

$\frac{\partial p^i}{\partial x}$  gradiente de pressão da espécie “i” perpendicular ao substrato.

O primeiro termo do lado direito da equação acima dá o fluxo da Lei de Stefan, e o segundo termo dá o fluxo do regime de difusão molecular.

As etapas 3, 4 e 5 podem ser processos quimicamente ativados com taxas constantes que seguem a equação de Arrhenius. As etapas 3 e 5 não são, em geral, passos determinantes do processo, a menos que as espécies sejam quimicamente adsorvidas com energia de adsorção

similar a energia de condensação. Considerando a espécie gasosa “i”, temos que o fluxo que colide com a superfície e é adsorvido ( $J_{ads}^i$ ) e o fluxo que colide com a superfície e é desorvido ( $J_{des}^i$ ) são dados pelas equações:

$$J_{ads}^i = \delta \cdot \frac{pS^i}{\sqrt{2\pi M^i RT}} \quad J_{des}^i = \delta \cdot \frac{pE^i}{\sqrt{2\pi M^i RT}}$$

O termo  $\delta$  é a fração das espécies que colidem com a superfície que realmente adsorvem e é também igual a fração das espécies que realmente desorvem quando comparado com o número que poderia desorver se nenhuma barreira para o processo de desorção existisse. O termo  $pS^i$  é a pressão parcial da espécie “i” na superfície logo acima do substrato. O termo  $pE^i$  é a pressão parcial da espécie “i” que estaria em equilíbrio com a concentração da espécie adsorvida “i” que existe na superfície. Em outras palavras, o gás com pressão  $pE^i$  tem o mesmo potencial químico da espécie adsorvida na superfície. O fluxo líquido da espécie adsorvida “i”,  $J_{liq}^i$ , é dado por:

$$J_{liq}^i = J_{ads}^i - J_{des}^i = \delta \cdot (pS^i - pE^i) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi M^i RT}}$$

Para espécies reagentes onde  $J_{liq}^i$  é positivo, uma vez que há um fluxo líquido de moléculas para a superfície onde o processo de deposição está ocorrendo; o valor de  $pS^i$  pode aproximar de  $pE^i$ , mas deve ser sempre ligeiramente maior. O oposto é verdade para o produto de espécies onde  $J_{liq}^i$  é negativo, uma vez que há sempre um fluxo líquido deixando a superfície. Então  $pS^i$  pode aproximar de  $pE^i$ , mas deve ser sempre ligeiramente menor.

O mecanismo da etapa 4 pode consistir de diversas reações químicas na superfície que combinadas dão uma taxa líquida de deposição média. Normalmente, não se conhece detalhes no mecanismo do processo superficial, mas representa-se a taxa de reação líquida por uma equação:

$$R(\text{depositado}) = K \cdot f(pE^i)$$

sendo  $R(\text{depositado})$  é a taxa de formação da fase depositada,  $K$  é a taxa constante que segue uma equação de Arrhenius da forma:  $K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$ , sendo  $K_0$  é uma constante e  $E$  é a energia de ativação para o processo. O termo  $f(pE^i)$  representa alguma função de equilíbrio de pressões parciais da espécie adsorvida.

No caso de IQV em carvões ativados com microporos tipo fenda, o bloqueamento das bocas dos poros dependerá das condições do processamento que, de modo geral, podem ser expressas pelas variáveis Pressão e Temperatura e terá um comportamento descrito na figura

4.23. Quando a taxa de difusão gasosa das espécies reagentes é muito maior que a taxa de reação na superfície, então haverá tempo hábil para penetração dos reagentes no interior do poro e haverá um perfil de deposição homogêneo nas paredes do poro. Ao contrário, quando a taxa de difusão gasosa das espécies reagentes é muito menor que a taxa de reação na superfície, então todo reagente irá depositar na boca do poro que é o que se deseja na tecnologia de fabricação de PMC.

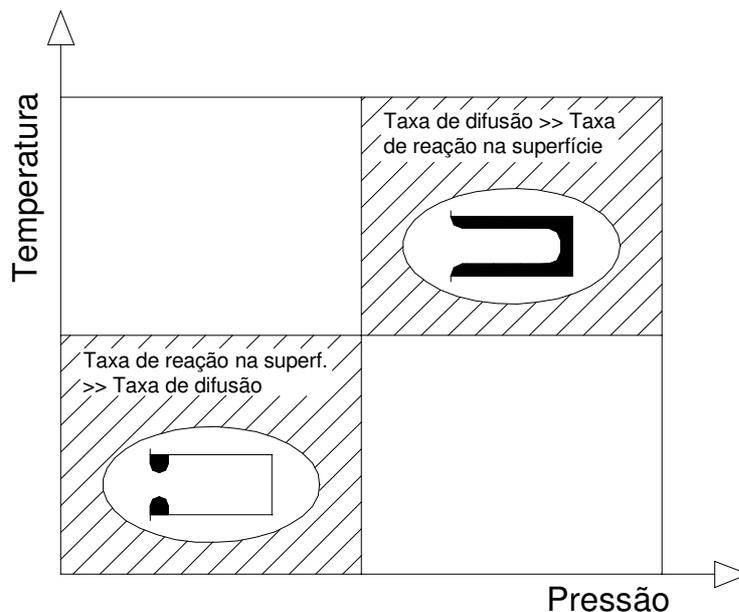


Figura 4.23 - Caracterização da Taxa de deposição de coque nos poros tipo fenda em processo de Infiltração Química de Vapores<sup>[Savage-93]</sup>

## 4.9 - PRÍNCÍPIO DE FUNCIONAMENTO E TÉCNICAS DE PENEIRA MOLECULAR DE CARBONO.

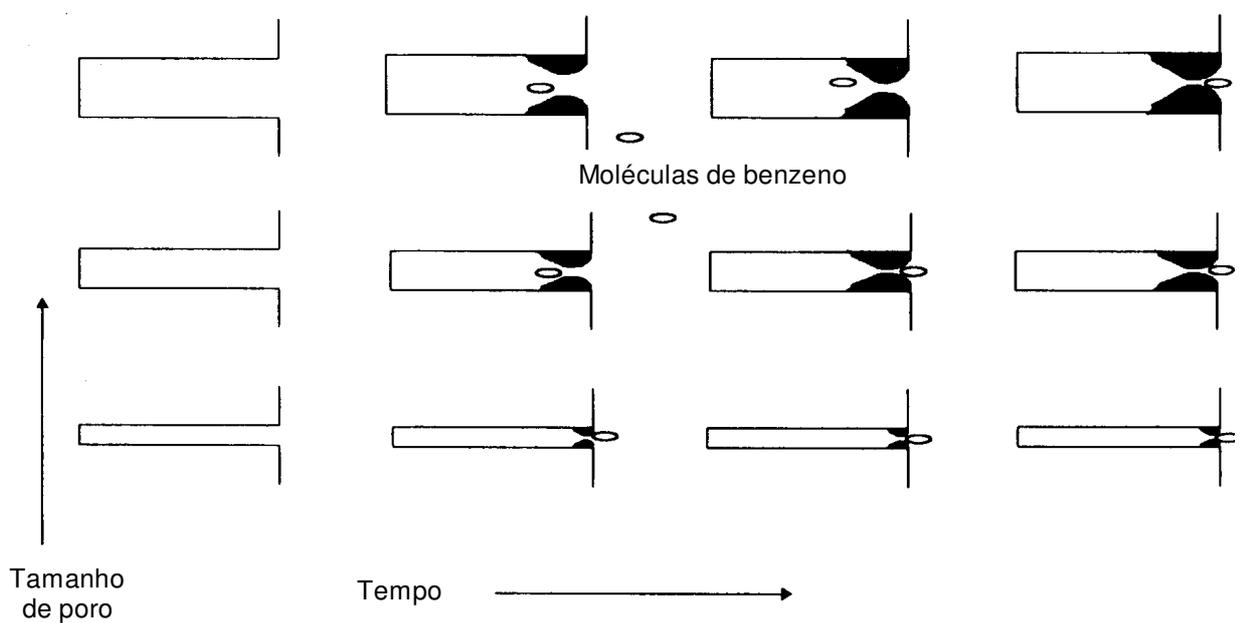
Um trabalho que deu uma grande contribuição para compreensão dos princípios de funcionamento e das técnicas de fabricação de uma PMC foi apresentado por Do (1995). O autor argumenta que a seletividade proveniente de PMC deve-se às diferenças nas dimensões e formas das moléculas gasosas, que resultam em diferença na cinética de adsorção, em contraste com a maioria dos outros adsorventes usados para a separação de misturas gasosas ou líquidas, onde a seletividade é devida às diferenças no equilíbrio de adsorção. A cinética faz com que a PMC tenha capacidade de separar espécies mesmo que elas tenham as mesmas características de

equilíbrio. A separação de  $O_2$  do ar atmosférico é um exemplo. Tanto o  $O_2$  quanto o  $N_2$  são fracamente adsorvidos por CA e suas propriedades de equilíbrio são idênticas, sendo, portanto, impossível separar a mistura a partir de um CA convencional. Porém, utilizando uma PMC específica, esta separação é efetivada baseada na diferença de cinética de adsorção. PMC apresentam uma adsorção preferencial a espécies que tenham uma dimensão menor que a boca do poro. PMC apresentam constrições nas bocas do poro, as quais permitem a molécula de  $O_2$  difundir preferencialmente para dentro do poro, uma vez que o  $O_2$  é cerca de 0,028 nm menor que o  $N_2$  (pág 45). O resultado é que o  $O_2$  é cineticamente adsorvido dentro do poro em maior teor, permanecendo o  $N_2$  com maior teor na fase gasosa.

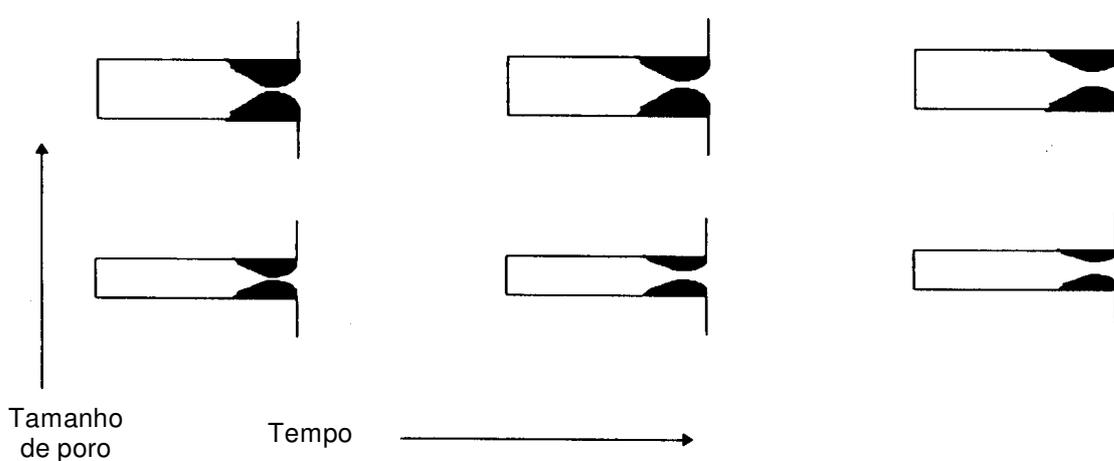
PMC é uma estrutura “bimodal” onde os meso e macroporos contribuem muito pouco com a área superficial total. O gás é transportado para o interior da PMC através da rede interconectada de meso e macroporos. Paralelamente a este processo, ocorre a adsorção dos gases dentro dos microporos, regidos pelo regime seletivo do mecanismo cinético, sendo a composição final da fase adsorvida controlada pelo equilíbrio de adsorção. Isto significa que para a PMC executar a separação cinética, o tempo de exposição também é um fator importante. A adsorção não seletiva das espécies da fase gasosa pode também ocorrer em poros maiores, o que é uma característica não desejada, pois reduz a seletividade da PMC como um todo. Assim, uma PMC ideal tem a maioria dos microporos com dimensões em uma faixa estreita bem definida na forma de uma Lorentziana e suficiente volume de meso e macroporos para o processo de transporte.

A maioria das técnicas desenvolvidas para controle da microporosidade de PMC (ver próxima seção) visa estreitamento controlado da boca do poro, ajustando-o a uma aplicação específica. O principal problema encontrado com estas técnicas é que a largura da distribuição de poros em torno do valor médio não é fácil de ser manipulada. No trabalho de Do (1995) acima citado, é proposta uma inteligente técnica para atacar este problema: propõe uma técnica onde primeiro se faz o fechamento completo de todos os microporos do CA (faz isto utilizando DQV do craqueamento de benzeno), obtendo assim uma distribuição completamente uniforme. A seguir, este carvão é submetido a uma segunda ativação com  $CO_2$  para obter finalmente a PMC com a distribuição de poro desejada. Na figura 4.24 abaixo é representada a “receita” de Do para fabricação de PMC.

PMC obtida a partir de casca de macadâmia<sup>[Do-95]</sup>



Esquema representando o bloqueamento dos poros devido a deposição de coque na boca por DQV.



Reabertura do poro após nova ativação

**Figura 4.24 – Formação de microporos em Peneiras Moleculares de Carbono segundo o modelo de Do (1995).**

#### 4.10 - PROCESSOS INDUSTRIAIS DE FABRICAÇÃO DE PMC.

Há várias técnicas desenvolvidas para a preparação de um CA transformando-o em uma PMC. As técnicas desenvolvidas para controle da abertura de poros em CA dividem-se em três grupos:

- Diminuição da boca dos poros do CA por meio de tratamento térmico.
- Técnicas baseadas na embebição do carvão em um líquido carbonífero e posterior carbonização.
- Técnicas baseadas na deposição de coque na boca do microporos por DQV do craqueamento de hidrocarbonetos.

É interessante observarmos a variedade de precursores e técnicas utilizadas para produção de PMC e, a seguir, é apresentado um resumo contendo os principais fabricantes, matérias primas e processos utilizados.

##### Bergbau-Forschung GmbH Bergwerksverband GmbH (Alemanha)

Munzner, H.; Jungten, H.; Knoblauch, K.; Heimbach, H.; Korbacher, W.; Peters, W. e Zundorf, D.<sup>[Munzer-74]</sup>

Processo de fabricação de PMC: Deposição de coque (DQV a 600° -900°C) obtido do craqueamento de hidrocarbonetos (benzeno, principalmente, e outros tais como etileno, etano, hexano, ciclohexano, metanol) em substrato consistindo de carvão mineral betuminoso pré-tratado por gaseificação com ar, de modo a se alcançar a redução controlada do diâmetro da abertura do poro do substrato.

##### Takeda (Japão)

Egushi, Y.; Itoga, K. e Nishino, H.<sup>[Egushi-74]</sup>

Processo de fabricação de PMC: Condensação ou polimerização de resina fenólica ou furânica (ou mistura de ambas) na presença do carvão adsorvente (provavelmente casca de coco). A resina é dissolvida em água, metanol benzeno ou óleo creosoto e então usada para impregnar o carvão adsorvente para, a seguir, promover-se a carbonização (400 a 1.000°C).

### Kanebo (Japão)

Marumo, C.; Hayata, E. e Shiomi, N.<sup>[Marumo-90]</sup>

Processo de fabricação de PMC: Pirólise de carvão adsorvente (provavelmente casca de coco) impregnado com resinas fenol-formaldeídas seguida de tratamento térmico com amido ou álcool polivinílico.

### Kuraray (Japão)

Ohsaki, T.; Abe, S. e Kawabe, T.<sup>[Ohsaki-84]</sup>

Processo de fabricação de PMC: Precipitação de fuligem em carvão de casca de coco. Inicialmente faz-se a lavagem ácida do carvão, e a seguir impregna-se alcatrão de carvão mineral. Posteriormente, processa-se o tratamento térmico (950° a 1.000°C de 10 a 60 minutos).

Processo de fabricação de PMC - (Patente de 1986) Precipitação de fuligem em carvão de casca de coco. Inicialmente faz-se impregnação das partículas com alcatrão de carvão mineral e piche de carvão mineral, e a seguir, faz-se a secagem das partículas entre 600° e 900°C. Depois se faz a lavagem do carvão com ácido mineral e água. Nova secagem, impregnação com creosoto, 2-3 dimetilnaftaleno, 2-4 xilenol, ou quinolina. Finalmente, processa-se o tratamento térmico em gás inerte.

### Air Products (USA)

Cabrera, A. L., Armor, J. N.<sup>[Cabrera-91]</sup>

Processo de fabricação de PMC: Deposição de coque (DQV a 650 a 700°C) obtido do craqueamento de hidrocarbonetos (mistura H<sub>2</sub> + 20% isobutileno e depois H<sub>2</sub> + 5% isobutileno) em substrato consistindo de Peneiras Moleculares Comerciais (PMC3A, PMC4A e PMC5A da Takeda e carvão de casca de coco 203C da Sutcliffe Speakman) de modo a se alcançar a redução controlada do diâmetro da abertura do poro do substrato.

## 5 – MATERIAIS E MÉTODOS

### A - TEORIA

#### 5.A.1 –A ESTRUTURA DA MADEIRA

Morfologia da madeira: As células são a unidade anatômica e fisiológica de todos os seres vivos. Existem estruturas básicas comuns a células animais e vegetais como a membrana plasmática, onde ocorrem as trocas de substâncias, o citoplasma, composto de soluções aquosas e o núcleo, responsável pelo processo de reprodução celular. Existem, porém, estruturas específicas. Uma estrutura que é característica exclusiva de células vegetais é a membrana celulósica ou parede celular, responsável pela estruturação do vegetal<sup>[Morey-80]</sup>. A parede celular é dividida em três camadas, primária, secundária e terciária, conforme é representado na figura 5.1. Duas células vizinhas unidas por uma região chamada de lamela do meio. A espessuras destas camadas são da ordem de:

---

		Espessura (µm)
Lamela do meio		0,5 a 1,5
Parede primária	(P)	0,1
Parede secundária	(S <sub>1</sub> )	0,15
(que é subdividida em duas regiões) (S <sub>2</sub> )		1 a 10
Parede terciária	(S <sub>3</sub> )	0,07 a 0,15

---

Alguns autores consideram a parede terciária como fazendo parte da parede secundária que seria então composta por 3 regiões S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub>. A espessura destas três regiões somadas está em torno de 1 µm. A região de junção de duas paredes celulares vizinhas recebe o nome de Lamela do meio. A parede celular é um material polimérico que se constitui de três componentes: a hemicelulose, a celulose e a lignina.

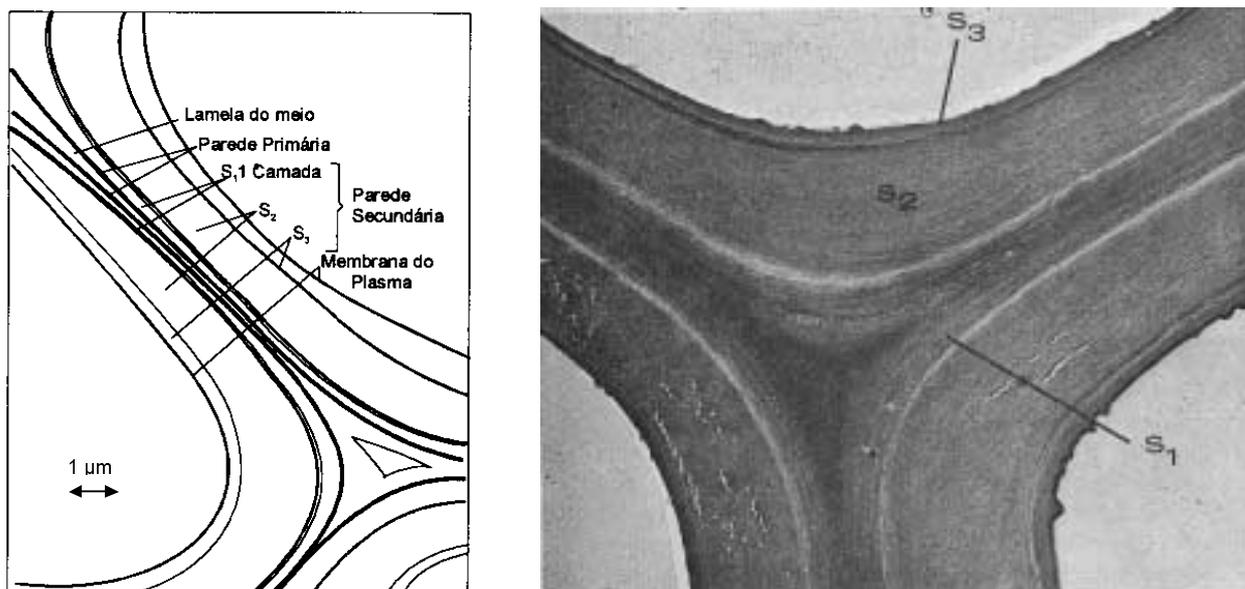


Figura 5.1 – Representação das camadas constituintes da parede celular e micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV de *Pinus pungens*<sup>[Morey-80]</sup>.

**Hemicelulose:** Grupo de carboidratos encontrados nas paredes das células em maior ou menor contato íntimo com a celulose (figura 5.2-a). A hemicelulose é muito mais solúvel que a celulose e é mais rapidamente hidrolisada em açúcares. É um grupo diversificado de polímeros, também de unidades D-glucose, de baixo peso molecular, insolúveis em água como a celulose e extraíveis em soluções alcalinas e ácidas. Xiloglucanas e glucomanas são os principais polímeros deste grupo que predominam nas folhosas, ambos apresentando provavelmente uma forma tipo fita estendida. Xiloglucanas tem uma cadeia tipo espinha de peixe de unidades gluco-piranoose  $\beta(1-4)$  ligadas com unidades xilose  $\alpha(1-4)$  ligadas às ramificações de algumas unidades glucose. Algumas ramificações podem conter unidades galactose e fucose as quais parecem não se repetirem regularmente na estrutura. Glucomanas também não têm uma estrutura regular, mas têm cadeias lineares ramificadas, contendo nestas ramificações, em ordem aparentemente randômica, unidades mamose e glucose  $\beta(1-4)$  ligadas. Portanto as hemiceluloses são moléculas essencialmente lineares; porém apresentam ramificações das mais variadas formas e formam a matriz porosa encontrada ao redor das microfibrilas de celulose.

**Celulose:** Este polissacarídeo, cuja fórmula planar é mostrada na figura 5.2-b, é a substância química orgânica mais abundante da biomassa vegetal, constituindo aproximadamente 50% do peso de plantas superiores secas e é o formador da estrutura esquelética da planta. A celulose é

uma glucana, um polímero de D-glucose. As moléculas são cadeias não ramificadas de unidades gluco-piranosose  $\beta(1-4)$  ligadas. São polímeros longos com até 5000 moléculas na cadeia e rígidos. Um formato tipo fita é estabelecido por ponte de hidrogênio entre o O de uma glucose e o OH do carbono 3 do monômero adjacente. As moléculas de celulose podem se alinhar lado a lado com cadeias adjacentes estendidas na mesma direção, formando as micelas. As micelas podem, através de pontes de hidrogênio, ligarem se entre si, formando as microfibrilas. Estas, por sua vez, tornam a se alinhar lado a lado para formar as macrofibrilas. Estas também se agregam lado a lado, obedecendo uma certa inclinação para constituírem as fibras, as quais, em associação com outros polissacarídeos, desempenham o papel estrutural da parede celular vegetal.

*Lignina:* Um polímero bioquimicamente inerte que tem função estrutural e atua como suporte e cimento nas paredes da célula, onde está provavelmente ligado covalentemente a algum polissacarídeo desta parede (figura 5.2-c). A lignina na planta é extremamente insolúvel e tem sido difícil estudá-la sem degradação das moléculas. Acredita-se que os monômeros sejam XI onde X pode ser H ou OCH<sub>3</sub>. O conteúdo do grupo OCH<sub>3</sub> depende do tipo de planta. Acredita-se que a formação da lignina seja devido a um processo de oxidação dos monômeros, resultando num polímero repleto de ligações cruzadas com peso molecular elevado. Muitas ligações cruzadas podem ocorrer sugerindo não ser possível escrever uma única fórmula para a molécula de lignina. A lamela do meio é constituída prioritariamente de lignina. A contribuição de cada polímero constituinte da parede celular depende de vários fatores, tais como espécie, idade, parte do vegetal, etc. Para o lenho de angiospermas dicotiledôneas (madeira dura ou de lei), uma composição típica é mostrada abaixo na figura 5.3.

Estudos da microestrutura vegetal, utilizando técnicas tais como Microscopia Eletrônica e Microscopia Óptica<sup>[Morey - 80]</sup>, mostram que as paredes celulares são compostas de macrofibrilas, microfibrilas, micelas e moléculas de celulose que se arranjam espacialmente, conforme ilustrado na figura 5.4<sup>[Darnell-86]</sup>. Observa-se que as fibras de celulose se arranjam aproximadamente seguindo uma simetria hexagonal, sendo que o diâmetro das macrofibrilas é de ~ 50nm, contendo 13 microfibrilas (na prática da ordem de 10). Estas microfibrilas com diâmetro de ~ 12nm contêm 12 micelas e estas com diâmetro da ordem de 3nm contêm de 30 a 35 moléculas de celulose. As fibras de celulose são crescidas uma por uma, na sequência Lamela do meio, parede primária e camadas S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub>, na decorrência da maturação da célula. As fibras em cada camada alinham-se em direções diferentes da camada precedente. A membrana plasmática é adjacente a camada

S<sub>3</sub> que é a mais jovem da parede celular. A celulose, entre os principais constituintes da parede celular, é a única parcialmente cristalina. As moléculas ao formarem as micelas, arranjam-se de maneira muito regular formando uma rede cristalina. As moléculas que constituem a rede têm arranjos diferentes ao longo de diferentes eixos; a celulose é anisotrópica<sup>[Esau-65]</sup>. Estas regiões cristalinas alternam-se com regiões desordenadas, conforme representado na figura 5.5.

Figura 5.2 – Estruturas planares da Hemicelulose, Celulose e Lignina<sup>[MacGregor-87]</sup>

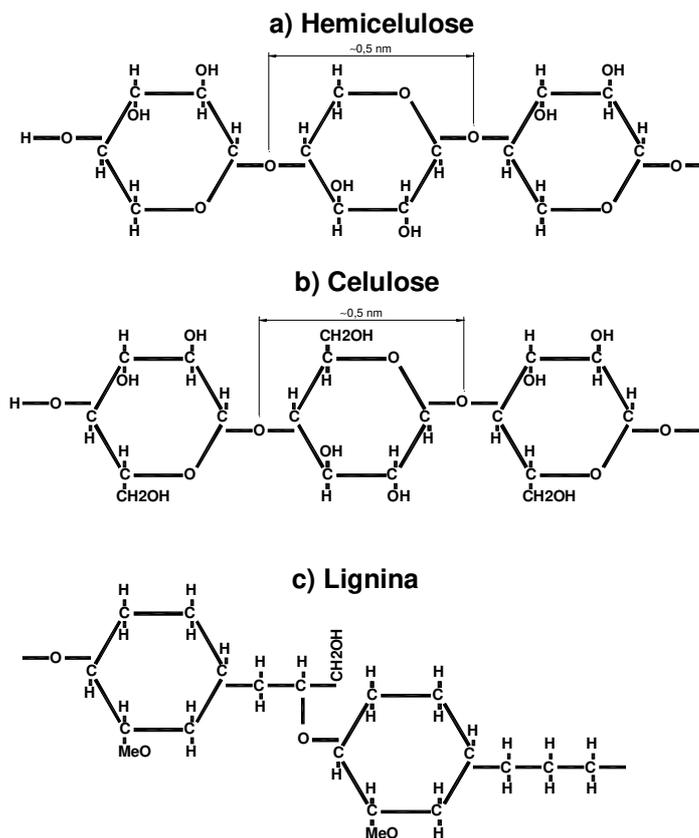
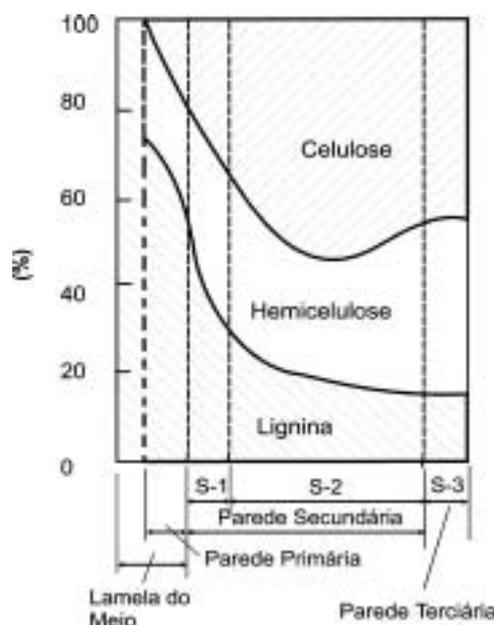


Figura 5.3 – Distribuição porcentual dos polímeros constituintes da parede celular em angiospermas dicotiledôneas<sup>[Chum-85]</sup>



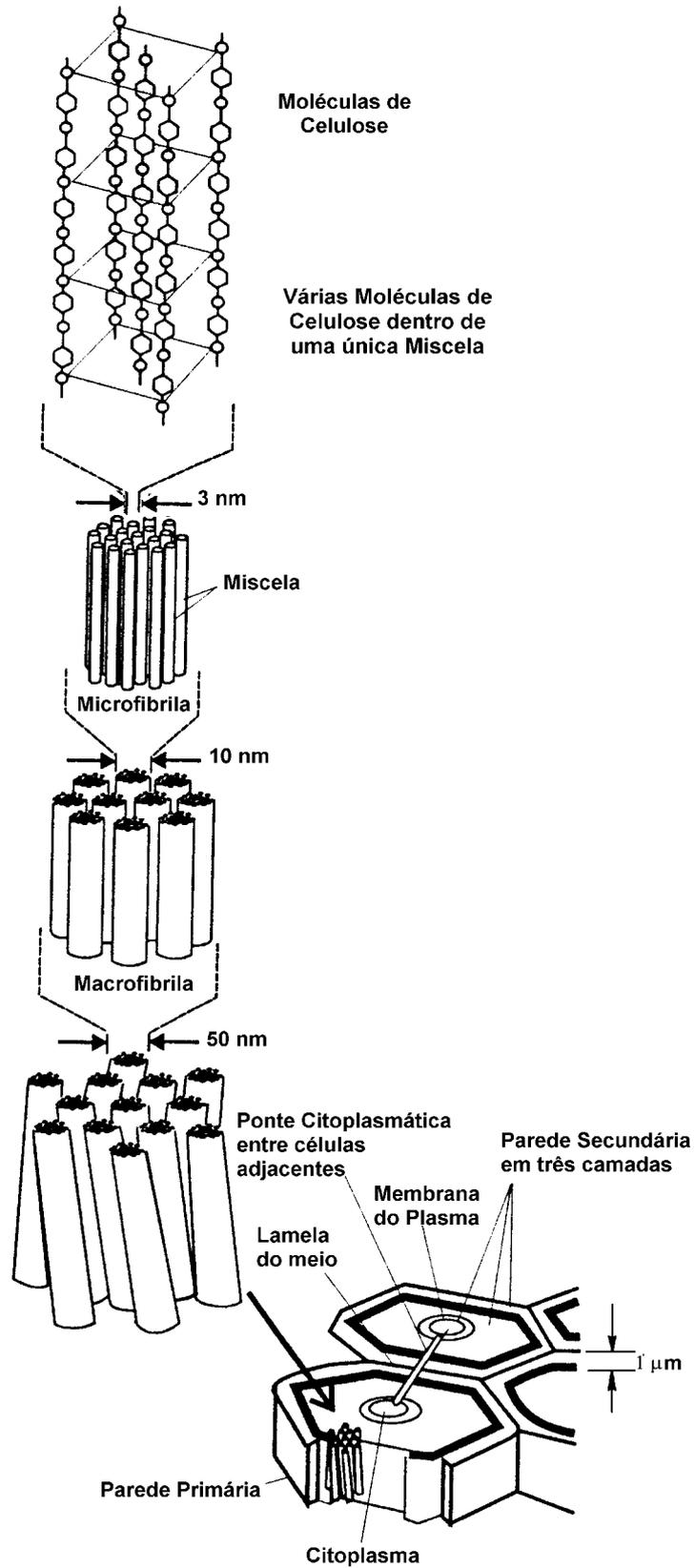


Figura 5.4 – Esquema da organização das fibras de celulose na parede celular<sup>[Damell-86]</sup>.

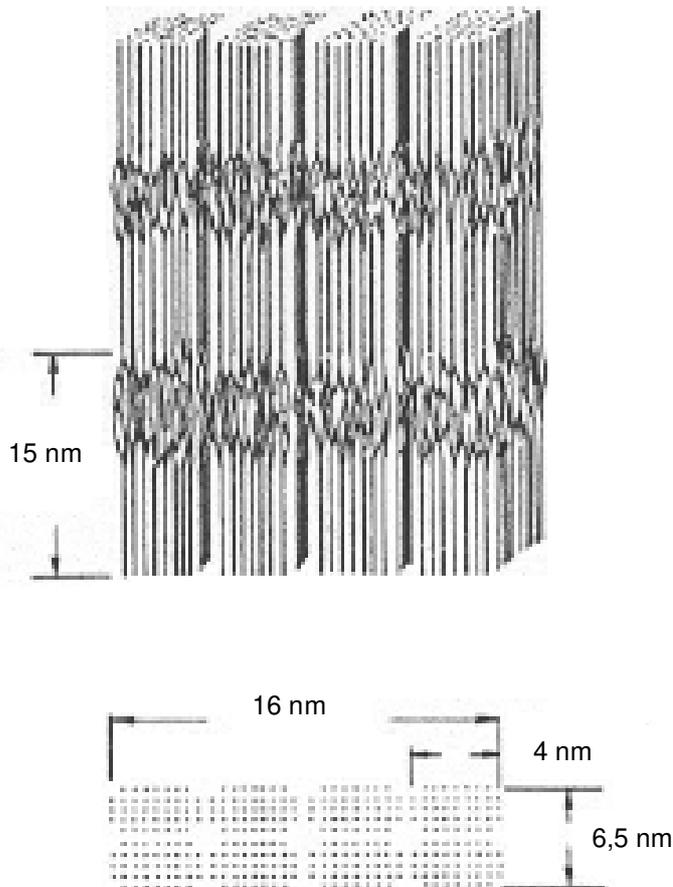


Figura 5.5 – Regiões cristalinas e amorfas nas micelas<sup>[Esau-65]</sup>.

### 5.A.2 – MODELO PARA ESTIMATIVA DA ÁREA SUPERFICIAL DA MADEIRA

A seguir é apresentado um modelo para tentar estimar a área superficial específica dos materiais (biomassa, celulignina, carvão ativado, etc). O modelo baseia-se na hipótese de que as micelas, microfibrilas e macrofibrilas arranjam-se espacialmente segundo uma estrutura hexagonal. A figura 5.6 dá a simetria hexagonal, aproximadamente seguida pelas fibras de celulose na biomassa; isto é, o diâmetro da macrofibrila, de 50 nm, contendo 13 microfibrilas (na prática, da ordem de 10 microfibrilas), estas com diâmetro de 10 nm, contendo 12 micelas e estas com diâmetro da ordem de 3 nm, contendo da ordem de 30 a 35 moléculas de celulose.

$$N = 1 + 6 \sum_0^n n_i = (1), (1 + 6 = 7), (1 + 6 + 12 = 19), (1 + 6 + 12 + 18 = 37), \dots$$

13 - Microfibrilas nas microfibrilas.

19 - Micelas nas microfibrilas.

37 - Moléculas nas micelas.

A biomassa é suficientemente precisa para distinguir as posições mais próximas e mais afastadas do centro nas camadas de 12 e 18 moléculas. A figura 5.6 ilustra os dois diâmetros em cada camada. Há apenas 10 microfibrilas nas microfibrilas que é um número mais próximo do total de  $13 = (1+6+6)$  do que  $19 = (1+6+12)$ . Identicamente o número de moléculas nas micelas é da ordem de 30 a 35 que está entre  $31 = (1+6+12+12)$  e  $37 = (1+6+12+18)$ . É intuitivo calcular a diferença entre os raios OA e OB (fig. 5.6) e sua distribuição nos 6 espaçamentos do diâmetro  $\Phi = 3 \text{ nm}$  que contém 30 a 35 moléculas.

$$\frac{1,5 \text{ nm} \cdot (1 - \cos 30^\circ)}{6} = 0,0223 \text{ nm}$$

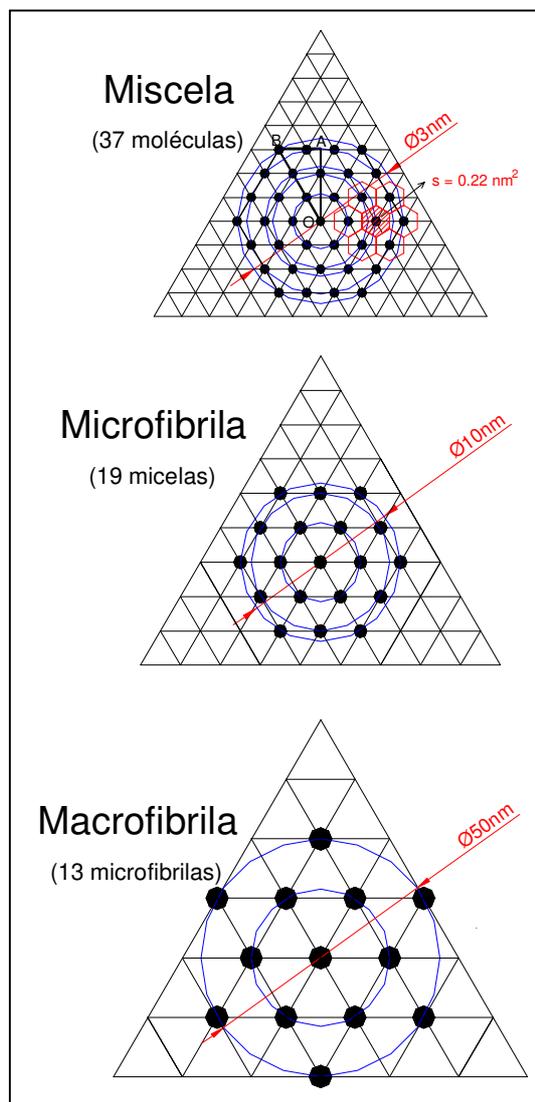
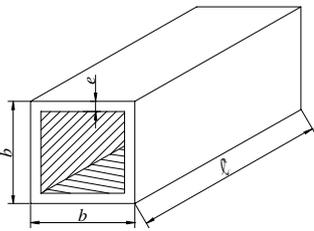
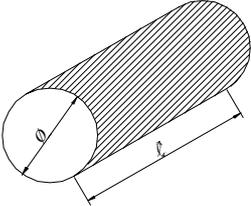


Figura 5.6: Modelo de Estrutura Celular Hexagonal da Biomassa

Este número deve ser comparado com as diferenças entre CPD (Critical Pore Dimension) do  $N_2/O_2$  ( $0,572 - 0,544 = 0,028 \text{ nm}$ ) e  $N_2/CO_2$  ( $0,572 - 0,542 = 0,030 \text{ nm}$ ) listada na página 45. Esta incrível proximidade da precisão ao nível do centéssimo de nm é a base científica da adsorção dinâmica da PMC a ser analisada no item 6.B.5.

O modelo da figura 5.6 permite estimar a área superficial específica (área por unidade de massa) da biomassa como segue: A área específica teórica da célula calculada na tabela 5.1 é da ordem de  $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ , da microfibrila da ordem de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , da microfibrila da ordem de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , da miscela da ordem de  $900 \text{ m}^2/\text{g}$  e das moléculas da ordem de  $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Tabela 5.1 – Área superficial Específica da Biomassa

1 – Área específica da célula:	
<p>Geometria com seção Quadrada</p> 	<p>Comprimento      l Largura              b Espessura          e Superfície          S massa da célula   M</p> $S = 4bl ; M = 4blep \therefore \frac{S}{M} = \frac{4bl}{4blep} = \frac{1}{ep}$
Célula	$\frac{S}{M} = \frac{1}{ep} = \frac{1}{1,0 \times 10^{-6} \times 1,5 \times 10^6} = 0,67 m^2 / g$
2 - Área específica das microfibrilas, microfibrilas, miscelas e moléculas de celulose	
<p>Geometria cilíndrica.</p> 	<p>Comprimento      l Diâmetro          phi Superfície          S massa da célula   M</p> $S = \pi\phi l; M = \frac{\pi\phi^2}{4} l\rho \therefore \frac{S}{M} = \frac{\pi\phi l}{\frac{\pi\phi^2}{4} l\rho} = \frac{4}{\phi\rho}$
<p>Macrofibrila (<math>\phi = 50\text{nm}</math>) Macroporos <math>&gt; 50\text{nm}</math></p>	$\frac{S}{M} = \frac{4}{50 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^6} = 53 m^2 / g$
<p>Microfibrila (<math>\phi = 50 \div 4 = 12,5\text{nm}</math>) Mesoporos <math>2\text{nm} &lt; \phi &lt; 50\text{nm}</math></p>	$\frac{S}{M} = \frac{4}{12,5 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^6} = 213 m^2 / g$
<p>Miscela (<math>\phi = (12,5 \div 4)\text{nm} = 3,1\text{nm}</math>) Microporos <math>\phi &lt; 2,0\text{nm}</math></p>	$\frac{S}{M} = \frac{4}{3,1 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^6} = 860 m^2 / g$
<p>Moléculas de celulose (<math>\phi = (3,1 \div 6)\text{nm} = 0,517\text{nm}</math>) Microporos <math>\phi &lt; 2,0\text{nm}</math></p>	$\frac{S}{M} = \frac{1}{0,517 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^6} = 1290 m^2 / g$

### 5.A.3 - ABERTURA DA BIOMASSA PELO PROCESSO DE PRÉ-HIDRÓLISE ÁCIDA DE MADEIRA.

Os polímeros constituintes da parede celular são materiais extremamente similares química e termicamente e sua separação com aproveitamento integral tem sido um desafio para a ciência e tecnologia nos últimos 50 anos. A tecnologia convencional é se processar a hidrólise completa da biomassa em dois estágios (figura 5.7) onde ao final obtêm-se o hidrolisado líquido e tem-se uma pasta residual. O hidrolisado é então fermentado para produção de álcool<sup>[Bridgwater-91]</sup> ou processado para a produção de furfural.

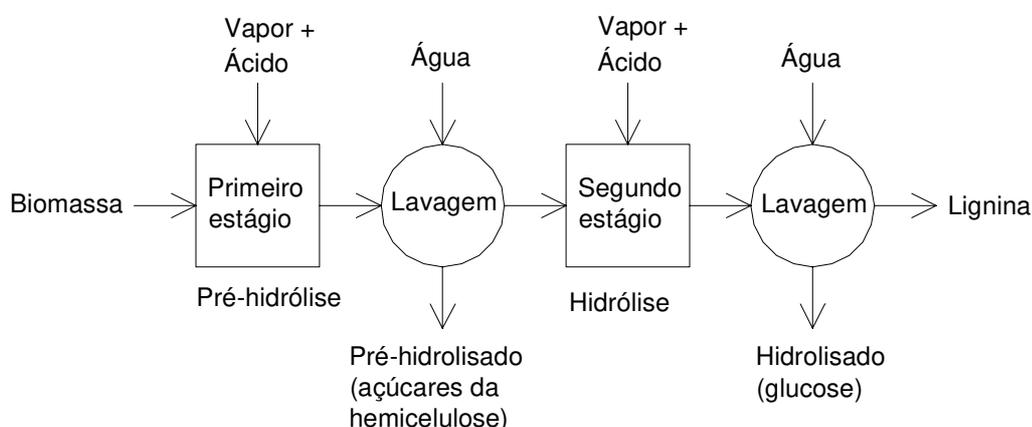


Figura 5.7 – Esquema da hidrólise completa da biomassa em dois estágios.

Os estudos do programa BEM mostram que a melhor alternativa para aproveitamento integral da biomassa é a pré-hidrólise ácida a 160 °C, 0,6 MPa de pressão e teor ácido de 1 a 2% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>[Pinatti-99]</sup>. Nestas condições a hemicelulose e a celulose amorfa é digerida formando uma solução de açúcares que é chamada de pré-hidrolisado (xilose e glucose principalmente) permanecendo na fase sólida a celulose cristalina e a lignina que passa a ser chamada de Celulignina. A figura 5.8a mostra curvas representando a cinética de decomposição da biomassa em diversas temperaturas<sup>[Parisi-89]</sup>. Observa-se que nas condições de reação acima citada ocorre a rápida degradação da hemicelulose em relação a celulose. A figura 5.8b mostra a taxa de conversão das xilanas (hemicelulose, etc) em xilose para T = 170 °C, pH = 1,77 em “souther red oak”, árvore típica de clima temperado<sup>[Harris-85]</sup>. Após 6 minutos, 80% das xilanas foi convertido em xilose que permanece sem decomposição após hidrólise. O material inicial tem a seguinte composição: glucanas – 37,8%, mananas – 2,1%, xilanas – 18,4%, galactanas – 1,1%, arabinanas

– 0,71%, ácidos urânicos – 3,3%, acetílicos – 4,3%, ligninas – 21,9%, cinzas – 0,72%, extrativos – 6,7%, num total de 97,0%. Notar que com o teor de ácido utilizado (pH = 1,77) foi possível reagir apenas 14% dos 18,4% de xilanas contida após 21 minutos. No programa BEM utilizamos pH = 1,1 para aumentar a taxa de hidrólise das xilanas e diminuir os tempos. Entretanto o teor de xilose não aumenta após 6 minutos.

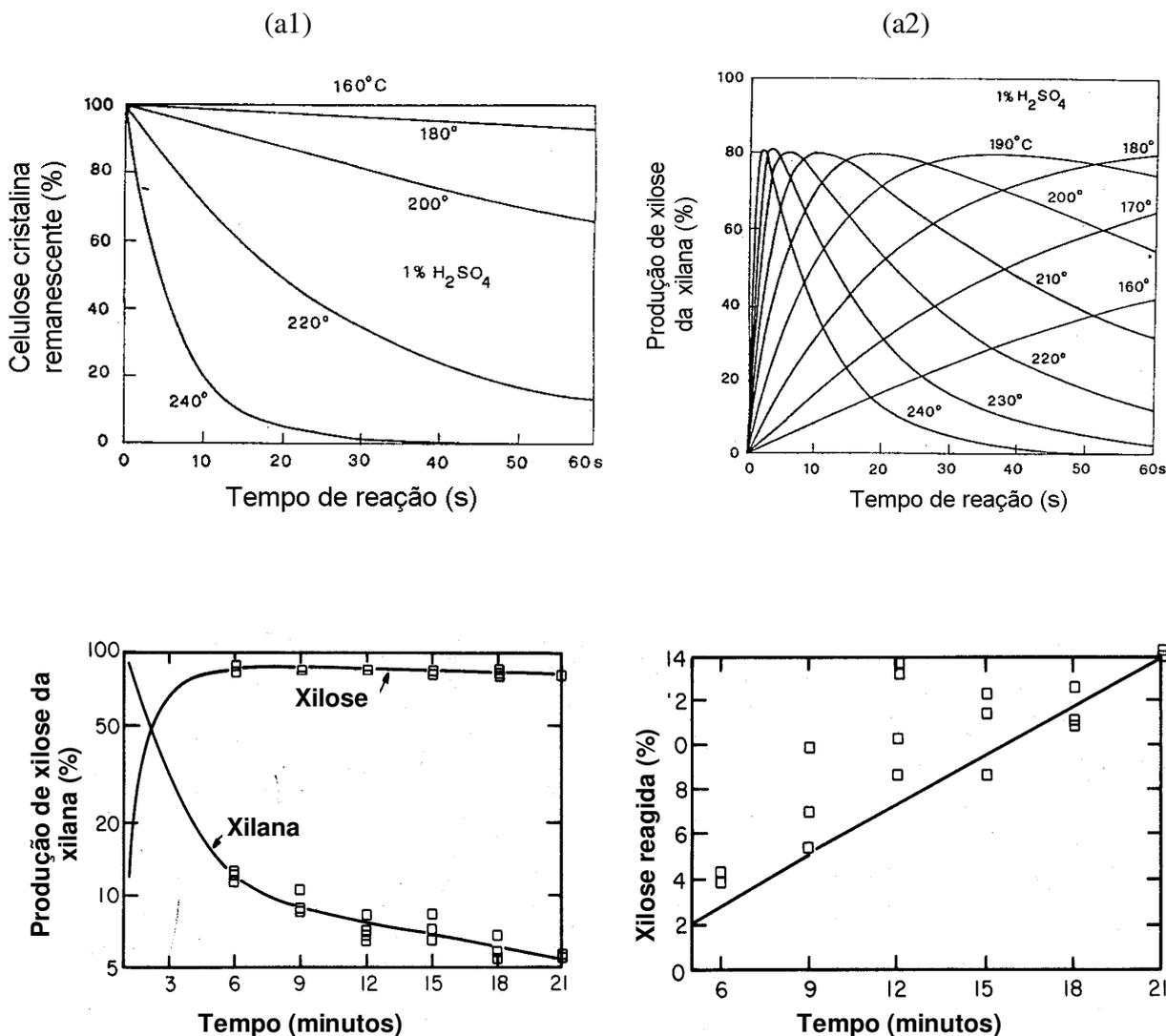


Figura 5.8 – a) Cinética de decomposição da celulose cristalina (a1) e xilana (a2) [Parisi-89]. b) Taxa de conversão de xilana em xilose (b1) e percentual de xilose reagido sobre biomassa seca (b2) em função do tempo na pré-hidrólise de “southern red oak” a 170°C e pH = 1,77 [Harris-85].

## B) EXPERIMENTAL

### 5.B.1 - REATOR DE PRÉ-HIDRÓLISE

As experiências de pré-hidrólise ácida foram realizadas no Reator piloto da RM - Materiais Refratários Ltda, Lorena - SP, empresa que dá suporte aos projetos de pesquisa do Programa BEM. É um reator de pequeno porte, com volume de reação de 1,15 m<sup>3</sup> e capacidade de reação de 300 kg de biomassa por batelada. É um reator que introduz uma série de inovações tecnológicas no processamento de qualquer biomassa (madeira, bagaço e ponta de cana, matéria orgânica do lixo municipal, resíduos agrícolas, etc.). Uma fotografia do equipamento é mostrada na figura 5.9.

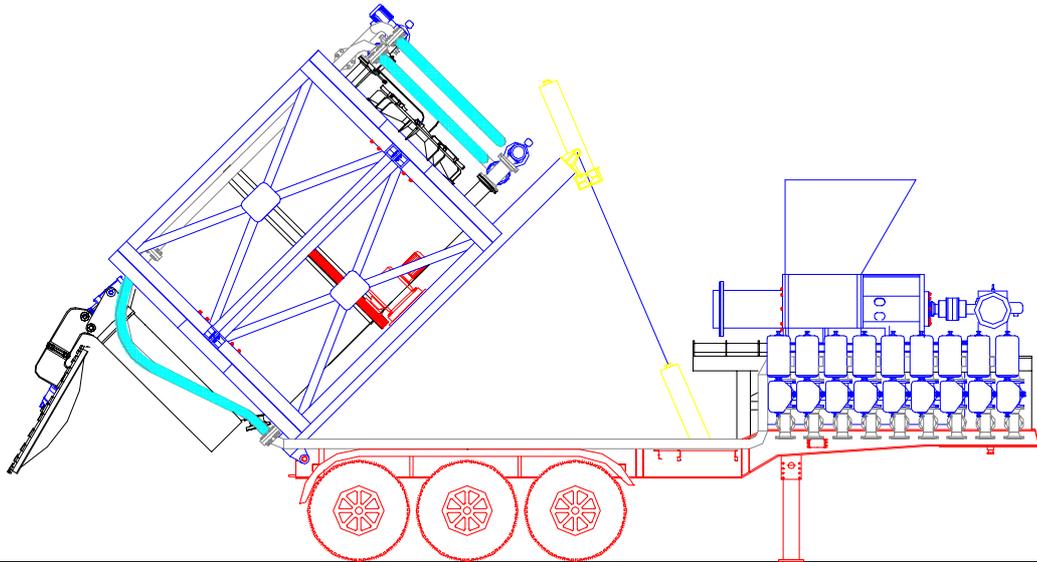


*Figura 5.9 – Reator de Pré-hidrólise Ácida Piloto (300 kg de biomassa/reação).*

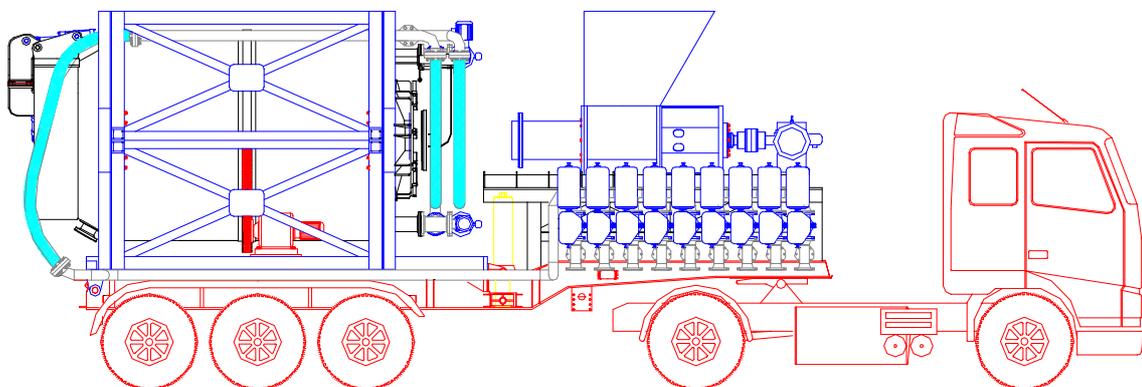
É uma máquina construída para permitir testar os principais pontos críticos do Reator Industrial de grande capacidade de reação (4500 kg/reação, 16 reações/dia, 72ton/dia) mostrado na figura 5.10<sup>[Chagas-99]</sup>. A característica principal do reator é apresentar um casco com revestimento interno de metal refratário quimicamente inerte (no caso desta máquina, utiliza-se Titânio grau 2) montado justaposto ao casco externo de aço carbono microligado que suporta a pressão do reator. É mantido vácuo entre os dois cascos, cuja monitoração com espectroscopia de massa com gás hélio permite detectar qualquer eminência de trinca no revestimento refratário e obviamente sua eliminação, muito antes desta trinca trazer algum dano significativo ao equipamento. O reator então é caracterizado como sendo tipo falha segura, uma vez que a tecnologia permite monitoramento seguro dos materiais que apresentam problemas de soldagem intrínsecos.

A biomassa, eucalipto sem casca, picada em cavacos de 30mm x 15 mm x 3 mm, é introduzida dentro do reator através de uma rosca compactadora a razão de 260 kg/m<sup>3</sup>. A seguir é injetada uma solução fraca de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pré-aquecida a 85°C, num módulo hídrico (relação massa de solução/massa de biomassa base seca) em torno de 2. Procede-se então as etapas de degaseificação e aquecimento da biomassa, feita através da passagem de vapor injetado a 0,7 MPa<sup>[Romão-00]</sup>. A entrada de vapor é instalada na parte inferior do reator e a saída na parte superior. A temperatura no reator vai aumentando gradualmente. Para otimizar a troca térmica no material e eliminar caminhos preferenciais para o vapor, durante a injeção de vapor, o reator é colocado em movimento oscilatório em torno do seu eixo central, descrevendo um ângulo de 55° a uma velocidade angular de 0,06 rad/s. Durante toda a etapa de degaseificação e aquecimento e durante a reação propriamente dita, são tomadas amostras da solução dentro do reator para medida do Grau Brix (teor de açúcar) da solução. Após terminada a reação, a solução de açúcares, pré-hidrolisado, é descarregado pela própria pressão do vapor através de uma válvula instalada na parte inferior do reator. Terminada esta etapa, o reator é completamente despressurizado e, então, a biomassa é descarregada dentro de um “big-bag” de poliéster através da abertura da tampa do reator de grande dimensões. O reator piloto permite a descarga imediata da massa, pois tem um formato cônico com inclinação de 36°, enquanto no reator Industrial, que tem um formato cilíndrico, o descarregamento da biomassa é feito por basculamento do reator a 45°.

## Reator de Pré-hidrólise - 100 TBS/dia



Posição de Descarga

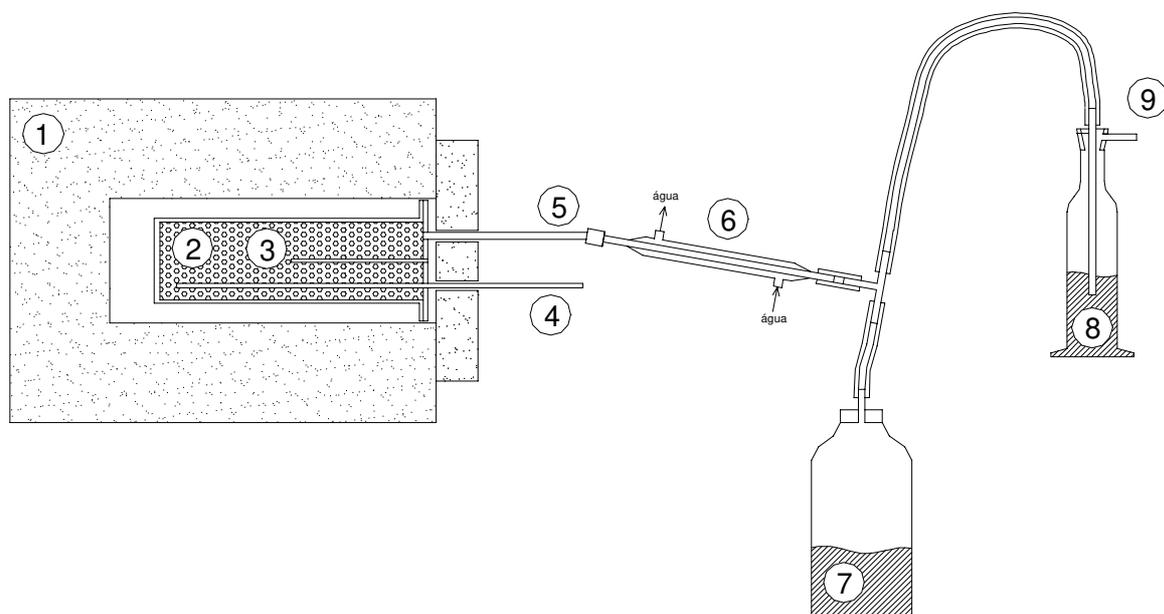


Reator Móvel

*Figura 5.10 – Esquema do Reator Industrial de Pré-hidrólise - RM*

### 5.B.2 - REATOR DE PIRÓLISE DE LABORATÓRIO:

Para a carbonização das amostras de celulignina e madeira em escala de laboratório, foram construídos dois pequenos reatores, um de 2186 cm<sup>3</sup> e outro de 1243 cm<sup>3</sup>. O primeiro foi usado em carbonização na temperatura de 380°C e o segundo na temperatura de 850°C. Os reatores foram construídos em aço inoxidável AISI 310S. Um esquema dos reatores e montagem para carbonização é mostrado na figura 5.11.



1. Mufla (1000°C)
2. Reator de aço inoxidável AISI 310S
3. Tubo central para fixação de termopar tipo K
4. Entrada de gás inerte (GN<sub>2</sub>) do fluxômetro digital
5. Saída dos gases reagentes
6. Condensador resfriado a água
7. Coletor do alcatrão
8. frasco para lavagem de gases (serve de válvula de não retorno)
9. Exaustão de gases

Figura 5.11 – Esquema do reator de pirólise de laboratório

O procedimento adotado para carbonização a 380°C de todas as amostras foi o seguinte:

- Secagem da amostra num becker de 2000 ml (~ 500g) em estufa a 110°C durante cerca 24h até que a massa se estabilize.

- Colocação da amostra no reator de 2186 cm<sup>3</sup>.
- Montagem do reator na mufla conforme é mostrado na figura 5.11.
- Elevação da temperatura da mufla para 110°C.
- Passagem de um fluxo de 3,91 cm<sup>3</sup>/s de nitrogênio super seco (umidade do nitrogênio: seco = 0,05 g H<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup>, super seco = 0,01 g H<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup>).
- A cada hora, desmontagem do reator tomando o cuidado de se evitar entrada de ar contaminante no reator e pesagem do reator + amostra.
- O procedimento anterior é repetido até que a massa do conjunto se estabilize.
- Quando a pesagem estabilizar, a massa da amostra é considerada a medida em base seca.
- Remontagem do reator tomando o cuidado de se evitar entrada de ar contaminante no reator.
- Elevação gradual da temperatura da mufla segundo a seqüência abaixo para evitar elevação excessiva da temperatura dentro do reator devido ao processo de pirólise:

Tempo (minutos)	Faixa de temperatura (°C)
0	110 → 200
40	200 → 250
60	250 → 300
90	300 → 350
120	350 → 380
240	Desligada a mufla e abertura da tampa.

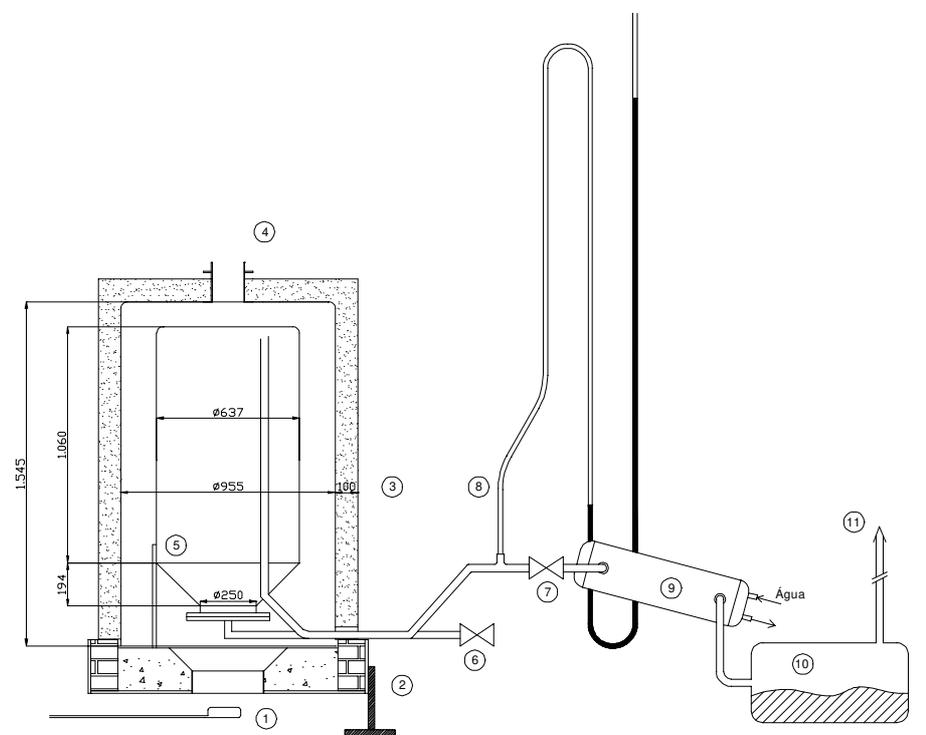
- Quando não houver mais produção de gases (~210 minutos), aguarda-se 30 minutos, desliga-se a mufla, abre-se a tampa da mesma e diminui-se a vazão de GN<sub>2</sub> para 1,37 cm<sup>3</sup>/min.
- Resfriado o reator, pesa-se o conjunto e obtém-se a massa de carvão produzida e de voláteis condensáveis coletados. A medida de óleo e água produzidos no processo é obtida por centrifugação posterior do líquido condensado. A produção de gases não condensáveis é obtida pelo balanço de massa, pois não dispomos de um equipamento para medida direta.

Para a carbonização até 850°C, foram utilizadas amostras previamente carbonizadas até 380°C e tomado procedimentos similares aos descritos anteriormente, porém agora, utiliza-se o reator de 1243 cm<sup>3</sup> e a seqüência de temperatura listada abaixo.

Tempo (minutos)	Faixa de temperatura (°C)
0	110 → 800
120	800 → 850
180	Desligada a mufla e abertura da tampa.

### 5.B.3 - FORNO DE PIRÓLISE PILOTO:

O desenvolvimento da tecnologia Industrial de fabricação de CA e PMC requer, além da pesquisa básica, informações dos processos envolvidos numa escala de produção maior. Assim, estudamos a construção de um reator para a carbonização e para a ativação em escala piloto. Pela simplicidade, decidiu-se pela construção de um reator tipo leito fixo aquecido indiretamente em um forno campânula. Com base na experiência adquirida nas montagens de laboratório, construímos o reator piloto mostrado esquematicamente no desenho da figura 5.12. O reator campânula piloto foi projetado para o processamento de 100 kg de celulignina por batelada. O corpo do reator e do forno campânula foi construído em aço inoxidável 310S.



- |   |  |
|---|--|
| 1. Queimador                                  | 7. Válvula de saída de gases de reação                                     |
| 2. Base de tijolo e cimento refratário        | 8. Manômetro de coluna de água (funciona também como válvula de segurança) |
| 3. Campânula                                  | 9. Condensador   |
| 4. Saída dos gases de combustão para exaustão | 10. Tanque coletor de condensáveis   |
| 5. Reator                                     | 11. Saída de gases não condensáveis  |
| 6. Válvula de entrada de gás inerte           |  |

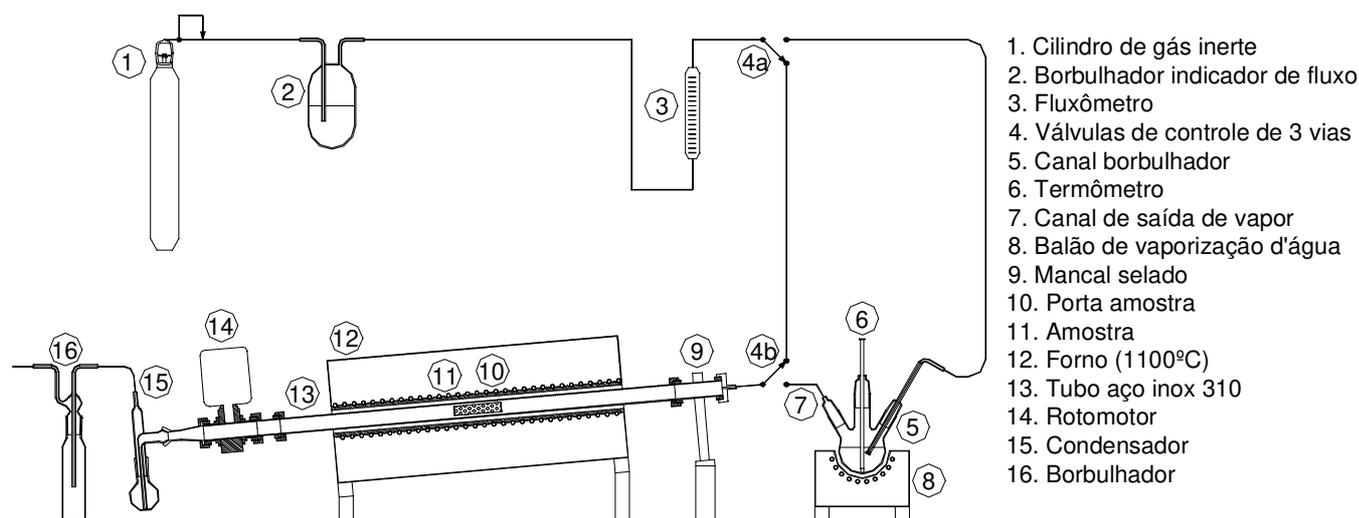
Figura 5.12 – Esquema do reator de pirólise piloto.

O procedimento de operação do reator piloto para a pirólise da celulignina é descrito abaixo.

- Coloca-se de cerca de 100 kg de celulignina previamente seca dentro do reator tomando o cuidado de apertar uniformemente a flange para evitar vazamentos.
- Coloca-se o reator na base do forno campânula e acopla-se as conexões.
- Acende-se a chama piloto do queimador.
- Abaixa-se o forno campânula.
- Passagem de um fluxo de 0,3 Nm<sup>3</sup>/h de nitrogênio super seco por 60 minutos.
- Abrir a entrada e saída da água de resfriamento do condensador.
- Ajusta-se a temperatura do forno campânula para 380°C.
- Quando não houver mais produção de gases, aguarda-se 30 minutos, desliga-se o queimador do forno campânula, ergue-se a campânula e diminui-se a vazão de GN<sub>2</sub> para 0,1 Nm<sup>3</sup>/h.
- Resfriado o reator, pesa-se o conjunto e obtém-se a massa de carvão produzida e de voláteis condensáveis coletados. A medida de óleo e água produzidos no processo é obtida por centrifugação posterior do líquido condensado. A produção de gases não condensáveis é obtida pelo balanço de massa, pois não dispomos de um medidor para medida direta.

#### 5.B.4 - FORNO ROTATIVO DE ATIVAÇÃO E DQV DE LABORATÓRIO.

O carvão obtido no reator de pirólise a 380°C em escala de laboratório passa agora por um segundo forno onde podemos processar a ativação física do carvão com vapor de água ou com um outro gás oxidante como o CO<sub>2</sub>, por exemplo. Um esquema do forno rotativo é mostrado na figura 5.13.



Dados do reator:

Tubo: comprimento = 810 mm, diâmetro interno = 28 mm

Figura 5.13 – Esquema do reator rotativo de ativação e DQV de laboratório.

O procedimento que adotado para ativação de todas as amostras carbonizadas foi o seguinte:

- Secagem da amostra num becker de 500 ml (~ 50g) em estufa a 110°C durante cerca 24h até que a massa se estabilize.
- Colocação da amostra numa cesta construída em aço inoxidável. Pesagem do conjunto Porta amostra + amostra e obtenção da massa em base seca do carvão a ser processado.
- Colocação do porta amostra + amostra no centro do tubo do reator feito em aço inoxidável 310.
- Elevação da temperatura do forno para 110°C.
- Passagem de um fluxo de 1,37 cm<sup>3</sup>/s de nitrogênio super seco durante 30 minutos. Durante esta etapa o fluxo de nitrogênio é desviado pelas válvulas 4a e 4b para a posição “by-pass” não passando, portanto, pelo balão de vaporização.
- Simultaneamente a etapa anterior, a temperatura do balão de vaporização é elevada para o “set point” escolhido que é de 85°C. Evita-se a pressurização excessiva do balão abrindo uma válvula de alívio.
- Terminada a descontaminação do reator, eleva-se a temperatura do forno para 850°C que corresponde a um valor real de 870°C no porta amostra (demora cerca de 60 minutos para atingir esta temperatura). Mantêm-se o fluxo de nitrogênio na posição by-pass. Aguarda-se mais 10 minutos para estabilização da temperatura.
- Inicia-se então a ativação propriamente, passando as válvulas 4a e 4b para a posição de vaporização. Aumenta-se o fluxo de nitrogênio para 3,91 cm<sup>3</sup>/s cm<sup>3</sup>/min e inicia-se então a cronometragem do tempo de reação. Liga-se também o rotomotor que gira o tubo do reator a cada 40 segundos por cerca de 5 segundos.
- Terminado o tempo de reação preestabelecido, encerra-se o processo de ativação, retornando as válvulas 4a e 4b para a posição by-pass. Desliga-se o forno, reduz-se o fluxo de nitrogênio para 1,37 cm<sup>3</sup>/min e desliga-se o rotomotor.
- Aguarda-se então cerca de 4 horas até que a temperatura no tubo reator esteja em torno de 80°C. Desliga-se o fluxo de GN<sub>2</sub>, desmonta-se o tubo, retira-se o porta amostra com a amostra ativada, e, imediatamente, procede-se a pesagem determinando-se, assim, a massa final do carvão ativado.

Dados operacionais:

Calibração do fluxômetro digital: O fluxômetro digital MKS modelo 247C com uma célula de 1000 sccm N<sub>2</sub> e outra de 100 sccm N<sub>2</sub> foi calibrado utilizando o método de fluxômetro de bolha de sabão. O aparelho dispõe de procedimentos de calibração indireta, mas foi considerado que um aparelho de medida direta como o medidor de bolhas de sabão é muito mais confiável. Foram feitas várias tomadas de pontos antes do reator rotativo e depois do reator rotativo quente e em movimento a fim de aferir se não há vazamento nos mancais. Os resultados da calibração estão mostrados na figura 5.14 e mostram que não há vazamentos significativos.

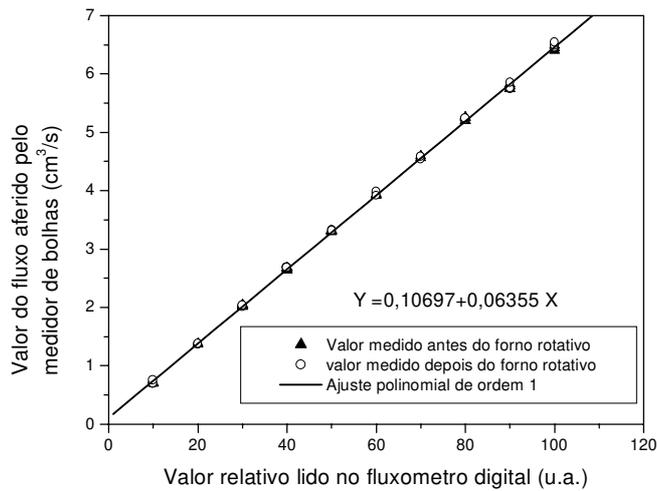


Figura 5.14 – Calibração do fluxômetro de N<sub>2</sub>

Calibração do fluxo de vapor de água: Para a calibração do fluxo de vapor de água foi montado uma pequena ampola cheia com sílica gel que foi instalada na saída do forno rotativo. O forno foi então aquecido a 850 °C e o banho do balão de vaporização de água foi aquecido a 85 °C, que é a temperatura estabelecida para a execução das medidas experimentais deste trabalho. Foi permitida então a passagem do nitrogênio carreador num valor relativo de 20, 40, 60 e 80 (consultar o gráfico anterior). Medindo-se a variação da massa da ampola durante um certo intervalo de tempo, temos uma medida da vazão de vapor de água arrastado pelo nitrogênio. Os resultados estão apresentados na figura 5.15.

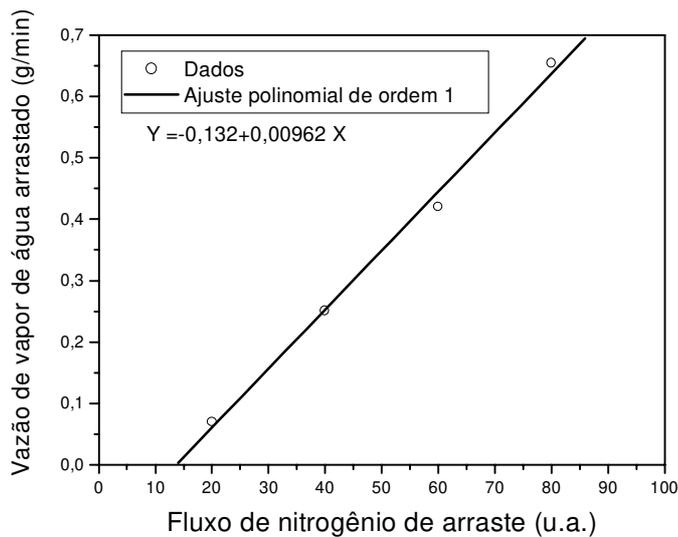
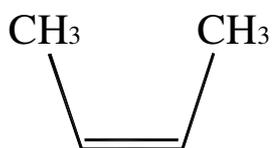


Figura 5.15 – Calibração da vazão de vapor de água arrastado para um dado valor de fluxo de gás nitrogênio de arraste.

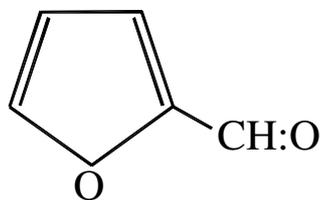
O Forno Rotativo também foi utilizado para experimentos de bloqueamento das amostras de CA. Duas técnicas de DQV foram exploradas:

- O bloqueamento com uma mistura hidrocarboneto (Cis-2-buteno)/N<sub>2</sub> sendo que a fração de Cis-2-buteno foi de 7% da mistura em volume. Os cilindros de GN<sub>2</sub> e Cis-2-buteno foram providos de reguladores (1) (ver figura 5.B.4), borbulhadores indicadores de fluxo (2) e fluxômetros (3) que permitiram ajustar a composição da mistura gasosa. Esta mistura foi, então, introduzida diretamente no forno rotativo via válvulas (4a) e (4b).



Cis 2 buteno

- O bloqueamento com vapor de furfural carregado por nitrogênio gasoso. O furfural (temperatura de ebulição CNTP = 161,7 °C) foi inserido no balão de vaporização e aquecido a 150 °C. Um fluxo de nitrogênio carreador foi permitido passar pelo balão via válvula (4a) e canal do borbulhador (5) o qual promove o arraste do vapor de furfural para dentro do forno rotativo via canal de saída de vapor (7).



Furfural

### 5.B.5 - SISTEMA DE MEDIDA DE ADSORÇÃO DINÂMICA

Para estudar o caráter seletivo de uma PMC foi preciso desenvolver um aparelho levando em conta o fato de se dispor de pequena quantidade de amostra (da ordem de 100g), devido às limitações dimensionais do forno de ativação e de DQV. Assim, foi construído o dispositivo mostrado esquematicamente na figura 5.16. Todas as seis válvulas são interligadas por um capilar de aço inoxidável bem fino ( $\phi_{\text{int}} = 1,4 \text{ mm}$ ) montados em um ponto comum que possibilita colocar qualquer um deles em contato um com o outro. Este sistema de válvulas foi construído com adaptadores internos às válvulas visando minimizar o volume morto. Adotou-se válvulas tipo micro-esfera para acionamento imediato. Todo o sistema tem uma Pressão de Trabalho Máxima de 7,0 MPa. O equipamento é giratório para facilitar a imersão dos recipientes 1, 2 e 3 nos banhos térmicos 11, 12 e 13.

A operação do sistema de adsorção dinâmica é da seguinte forma:

- Gira-se o porta amostra para deixar com a boca para cima. Então enche-se o porta amostra com a PMC tomando-se o cuidado de vibrar bem o recipiente através de fracas batidas para perfeita acomodação das peletas ou cavacos.
- Gira-se 180° o sistema, de modo a imergir completamente o porta amostra no banho com água quente.
- Faz-se vácuo no porta amostra e no volume calibrado escolhido para a medida durante 60 minutos abrindo a válvula VVD, a Válvula do Volume Calibrado Escolhido VVC<sup>esc</sup> (VVC1 ou VVC2), a válvula VPA e ligando a bomba de vácuo. Mantêm-se fechadas as outras válvulas.
- Fecha-se as VVD, VVC<sup>esc</sup> e VPA e desliga-se a bomba de vácuo.
- Gira-se 90° o sistema e retorna-se a posição inicial, emergindo completamente o porta amostra no banho com água gelada. Aguarda-se 10 minutos até atingir o equilíbrio térmico.
- Purga-se o tanque pulmão com o gás em medida (trabalha-se com N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) e ajusta-se a pressão via o regulador para a pressão de pressurização. Faremos as medidas adotando 0,80MPa, que é a pressão típica de operação de sistemas PSA.
- Abre-se então a VAG pressurizando a linha do sistema de válvulas. Abre-se a VPA e cronometra-se o tempo de adsorção, que será variado no intervalo de 5 segundos a 10 minutos. Decorrido o tempo de adsorção pré-estabelecido, fecha-se imediatamente a VPA e a seguir a VAG.
- Gira-se 90° o sistema e retorna-se a posição inicial, de modo a emergir completamente o porta amostra no banho com água quente e o volume calibrado escolhido no banho de nitrogênio líquido. Abre-se as válvulas VPA e VVC<sup>esc</sup>. Aguarda-se 5 minutos até que todo o gás desorvido da PMC condense no volume calibrado. Fecha-se então as válvulas VPA e VVC<sup>esc</sup>.
- Gira-se 90° o sistema e retorna-se a posição inicial, retirando o banho do porta amostra e emergindo completamente o volume calibrado escolhido no banho com água gelada. Abre-se as válvulas VVC<sup>esc</sup> e VMP. A pressão lida no medidor de pressão vai subindo gradualmente

tendendo a uma assintótica. Anota-se o valor de estabilização da pressão. Este valor, mais o volume calibrado, permitem a determinação da quantidade de gás adsorvido no tempo de adsorção considerado.

- Repete-se o procedimento acima descrito variando o tempo de adsorção no intervalo de 5 segundos a 10 minutos. Faz-se este trabalho para diversos gases (trabalha-se com N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>). Esta técnica permite traçar as curvas de adsorção dinâmica que caracterizam a PMC.

Para determinação da quantidade de gás adsorvido há duas possibilidades:

Primeira: Pela aproximação de gás perfeito, ou seja, pela expressão:

$$n = \frac{pV}{RT}$$

sendo:  $n$  é o número de moles  
 $p$  é a pressão em Pa;  
 $V$  é o volume ocupado pelo gás em m<sup>3</sup>;  
 $R$  é a constantes dos gases [=] 8,3145 J/mol.K  
 $T$  é a temperatura absoluta em K.

Segunda: Pela fórmula virial empírica com parâmetros experimentais ajustáveis a cada gás apresentada por Hirschfelder<sup>[Hirschfelder - 82]</sup> dada pela expressão:

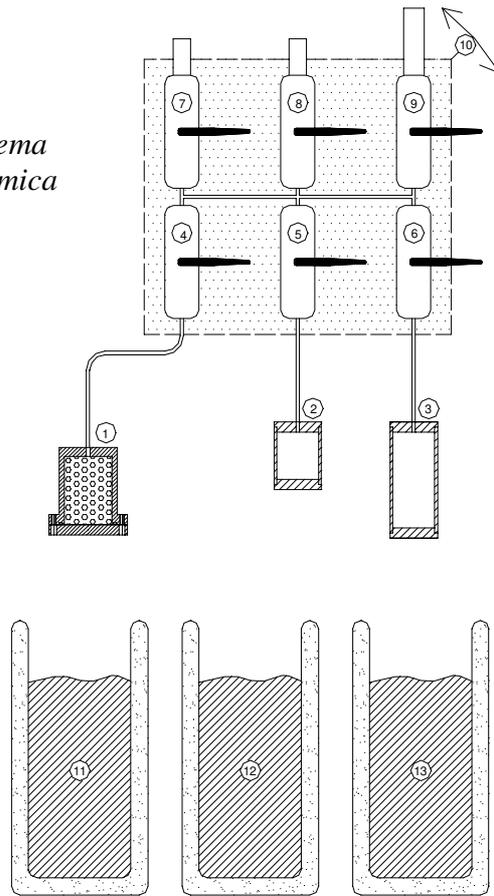
$$n = \frac{V}{\frac{RT}{p} + B' RT + C' pRT}$$

sendo  $B'$  e  $C'$  são parâmetros experimentais obtidos a partir de outros parâmetros  $T^* = \frac{kT}{\epsilon}$ ;  $b_0 = \frac{2}{3}\pi L\sigma^3$ ;  $B^*(T^*)$ ;  $C^*(T^*)$ ;  $B(T)$  e  $C(T)$ , (sendo  $\epsilon$  e  $\sigma$  os parâmetros empíricos utilizados na expressão do potencial Lennard-Jones – secção 4.6.3) cujas fórmulas e valores para os gases N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> são mostrados na tabela 5.2. As experiências foram realizadas com os gases N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> que são os gases de interesse neste trabalho.

Tabela 5.2 – Dados dos coeficientes do virial – Hirschfelder (1982)

	T* (T=273K) (adimensional)	b <sub>0</sub> (m <sup>3</sup> )	B*(T*) (adimensional)	C*(T*) (adimensional)	B(T)=b <sub>0</sub> B* (m <sup>3</sup> )	C(T)=b <sub>0</sub> <sup>2</sup> C* (m <sup>6</sup> )	B'=B/RT (s.kg <sup>-1</sup> )	C'=(C-B <sup>2</sup> )/(RT) <sup>2</sup> (s <sup>2</sup> .kg <sup>-2</sup> )
N <sub>2</sub>	2,98	6,38E-05	-0,12189	0,35322	-7,77E-06	1,44E-09	-3,42E-09	2,67E-16
O <sub>2</sub>	2,42	5,79E-05	-0,35339	0,38776	-2,05E-05	1,30E-09	-9,01E-09	1,71E-16
CO <sub>2</sub>	1,44	1,13E-04	-1,3029	0,55855	-1,47E-04	7,08E-09	-6,46E-08	-2,80E-15

Figura 5.16 – Esquema do sistema para medida de adsorção dinâmica



1. Porta amostra flangeado e selado com O'ring de Polietileno de Alta Densidade e Alto peso Molecular feito em latão para boa troca térmica com volume interno =  $24,63 \text{ cm}^3$ .
2. Volume calibrado n°- 1 feito de aço inoxidável (volume =  $13,30 \text{ cm}^3$ ).
3. Volume calibrado n°- 2 feito de aço inoxidável (volume =  $26,85 \text{ cm}^3$ )
4. Válvula do porta amostra (VPA)
5. Válvula do volume calibrado 1 (VVC1)
6. Válvula do volume calibrado 2 (VVC2)
7. Válvula de admissão de gás (VAG). O gás de alimentação possui um tanque pulmão feito em cobre e latão com volume interno =  $2405 \text{ cm}^3$  para garantir estabilidade da pressão.
8. Válvula de vácuo de degaseificação (VVD).
9. Válvula do medidor pressão (VMP).
10. Base giratória.
11. Banho térmico  $0^\circ\text{C}$  (água e gelo)
12. Banho térmico  $100^\circ\text{C}$  (água em ebulição)
13. Banho térmico  $-196^\circ\text{C}$  (nitrogênio líquido)

### 5.B.6 – MEDIDA DO NÚMERO DE IODO

Uma técnica amplamente adotada na comercialização de CA para caracterização de sua capacidade de adsorção é o Número de Iodo (NI). A técnica, segundo a norma da American Waste Water Association – AWWA<sup>[AWWA-74]</sup>, consiste em se fazer adsorver uma solução aquosa de iodo pré-definida em uma quantidade de CA devidamente moída e de massa previamente medida, num dado intervalo de tempo. Então, se faz a separação da solução residual não adsorvida, e procede-se a titulação desta solução residual com solução de tio-sulfato de sódio pré-definida. O NI é um número adimensional definido como sendo a massa de iodo adsorvida por um grama de CA quando a concentração do residual é de 0,02N. A seguir são apresentados os passos para medida do número de iodo segundo a norma AWWA “modificado” para ser aplicada em amostras de cerca de 60 mg ( a norma é elaborada para amostras de 1,0 a 1,6 g):

1. Moer o CA e peneirar (mesh 325);
2. Secar ~100 mg de CA peneirado (2 horas x 140 °C ou 3 horas x 110 °C);
3. Pesar uma amostra de 50 a 70 mg e colocá-la em um frasco Erlenmeyer de 10 ml;
4. Colocar 1 ml de ácido clorídrico 5% no frasco;
5. Colocar a amostra em banho de óleo (140 °C) e esperar ferver por 1 minuto;
6. Esfriar naturalmente a amostra até a temperatura ambiente;
7. Colocar 10 ml de solução de iodo 0,05N no frasco;
8. Imediatamente, agitar o frasco por um minuto;
9. Centrifugar (2000 rpm x 2 minutos) a solução residual;
10. Pipetar 5 ml em um pequeno Becker;
11. Titular os 5 ml de solução residual pipetados com uma solução 0,01N de tio-sulfato de sódio.

O NI pode ser encontrado pela expressão:

$$NI = D \times \frac{1}{m} \left[ (1269,3 \times N^{iodo}) - 2,2(126,93 \times V^{tiosulf.} \times N^{tiosulf.}) \right]$$

sendo :

$D \rightarrow$  fator de correção

$m \rightarrow$  massa de CA(g)

$V^{tiosulf.} \rightarrow$  Volume de tio - sulfato de sódio usado na titulação(ml)

$N^{iodo} \rightarrow$  Normalidade do iodo(0,05)  $\rightarrow$  tomar uma solução padronizada

$N^{tiosulf.} \rightarrow$  Normalidade do tio - sulfato de sódio (~ 0,01N)  $\rightarrow$  tem que ser aferido por titulação.

O fator de correção é definido na norma como função da normalidade da solução residual e pode ser encontrado pela seguinte expressão:

$$D = B_2 \cdot (N^{residual})^2 + B_1 \cdot N^{residual} + A$$

$$\text{Sendo: } N^{residual} = \frac{N^{tiosulf.} \times V^{tiosulf.}}{V^{residual}}$$

$$B_2 = 295,57323$$

$$B_1 = -21,18361$$

$$A = 1,3075$$

Sendo esta fórmula válida no intervalo  $0,0080 < N^{residual} < 0,0334$ . Caso  $N^{residual}$  não esteja neste intervalo, deve-se repetir a medida com outro valor de massa mais apropriado: Se  $N^{residual} < 0,0080$ , deve-se diminuir a massa e se  $N^{residual} > 0,0334$  deve-se aumentar a massa. Esta técnica foi utilizada para avaliar a capacidade de adsorção de amostras de carvões ativados de celulignina sendo os resultados apresentados na secção 6B.

## 6 – RESULTADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS

### A – RESULTADOS TEÓRICOS

#### 6.A.1 – MODELAMENTO QUÂNTICO DA DIFUSÃO DE GASES EM PENEIRAS MOLECULARES DE CARBONO

Uma nova abordagem para o problema da interação gás/sólido foi apresentada através de um modelamento simples, baseado no formalismo da Química Quântica (Teoria do Orbital Molecular), sendo que a ferramenta utilizada neste trabalho é a Química Computacional<sup>[Morgon-97]</sup>. A Teoria do Orbital Molecular é o ramo da Química que trata da estrutura eletrônica da molécula. Este tratamento consiste na construção de orbitais moleculares em torno dos núcleos dos átomos constituintes da molécula. O preenchimento destes orbitais moleculares segue os mesmos princípios para o preenchimento dos orbitais atômicos, ou seja, cada elétron é colocado no orbital disponível de menor energia, obedecendo ao Princípio de Exclusão de Pauli. Estes orbitais moleculares são formados pela combinação dos orbitais atômicos correspondentes aos átomos formadores da molécula e são designados de orbitais ligantes (no caso de adição de duas funções de onda) e orbitais antiligantes (no caso de subtração de duas funções de onda). A Teoria do Orbital Molecular é uma alternativa à Teoria de Ligação Química de Valência na descrição da estrutura eletrônica molecular e apresenta grande similaridade com esta. Um conceito que distingue as duas teorias é que os orbitais moleculares podem ser estendidos sobre mais de dois núcleos. Neste aspecto a Teoria do Orbital Molecular permite evitar o conceito de ressonância pertinente à Teoria de Ligações Químicas de Valência. A motivação pelo uso desta metodologia deve-se ao fato dela ter sido aplicada com grande sucesso na modelagem de polímeros, através do estudo de calores de formação, que é uma propriedade que governa tanto aspectos estruturais quanto energéticos<sup>Boyle-96</sup>.

No caso da adsorção de gases em microporos de PMC, por se tratar de um sistema que envolve um número de átomos relativamente grande para este tipo de cálculo, foi empregado um hamiltoniano semi-empírico – o programa Gamess/96<sup>Schmidt-93</sup> - utilizando o hamiltoniano semi-empírico AM1. Neste caso, os cálculos não são derivados exclusivamente de princípios teóricos como num cálculo Ab initio, mas requerem a inclusão de dados experimentais para determinação

do hamiltoniano do sistema. A grande vantagem do cálculo semi-empírico em relação ao cálculo Ab initio é que eles são muito mais rápidos que o segundo<sup>Young-98</sup>. Este modelo quântico para difusão gasosa em PMC será aplicado a diversos gases, como: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO, pois estes são empregados em diversos processos Industriais<sup>Richter-84</sup> e há dados disponíveis na literatura<sup>Rao-85</sup> para comparação com este método. Neste modelo uma limitação natural que surge, refere-se à dificuldade em modelar um sistema tão complexo com um poro de carvão ativado que apresenta ainda muita controvérsia quanto a sua formação, conforme já discutido<sup>[Laine-92 Kaneko-92 Stoeckli-90]</sup>. Naturalmente, simplificações devem ser introduzidas tanto no modelo estrutural do poro, quanto no método utilizado (neste caso será empregado hamiltoniano semi-empírico). Uma outra limitação consiste na aproximação da cavidade real, desprezando-se fatores tais como: defeitos, heteroátomos, heterogeneidade na formação do poro, etc. As etapas desenvolvidas para o estudo de adsorção de gases em PMC foram duas:

1. construção de um modelo de microporo tipo fenda composto por dois planos basais de grafite,  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ , paralelos entre si. Cada plano basal é composto por 04 anéis de benzeno condensados e estão separados por uma distância  $2d$ . A distância de separação é assumida ser da ordem de 0.5 nm, que é o valor encontrado na literatura<sup>[Rao-85]</sup> para produzir um processo de difusão ativado no qual a molécula tem de vencer uma barreira de potencial (barreira de ativação) para conseguir penetrar no poro.
2. Passagem da molécula do gás ao longo do plano central  $\alpha$ , paralelo e equidistante dos planos  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ . A justificativa para passar os gases pelo plano central  $\alpha$  é o trabalho de Everett<sup>[Everett/75]</sup> anteriormente mencionado (fig. 4.13) que mostra a existência de dois mínimos no perfil da energia potencial do sistema acima descrito. Everett mostra ainda que, quando a distância  $2d$  é grande, estes mínimos estão localizados próximos aos planos basais e que ocorre a coalescência destes dois poços gerando um único poço localizado no plano central quando a distância de separação entre os planos basais diminui.

Estudou-se a difusão da molécula no plano  $\alpha$  nas direções x e y indicadas na figura 6.1. O intervalo de variação da distância  $2d$  pesquisado foi escolhido de modo a conter os valores de Diâmetro de Poro Crítico - CPD discutidos na literatura<sup>Rao-85</sup> para diversos gases. Na figura 6.2 é mostrado o resultado do cálculo da entalpia de formação deste sistema cavidade gás, no deslocamento nas direções x e y, para o N<sub>2</sub>. Nota-se que quando a distância de separação entre os

planos basais de grafite ( $2d$ ) é grande, cerca de 0,6 nm, há uma menor barreira energética para a penetração no microporo ( $E_1$ ) e para atravessamento do poro ( $E_3$ ) e não há barreiras para a difusão interna ( $E_2$ ). A medida que se aproxima os planos basais, aumenta-se o valor de  $E_1$  e  $E_3$  e o gás passa a perceber sítios de adsorção  $E_2$  cada vez mais profundos no interior do microporo, sendo que para  $2d = 0,48$  nm, o valor da barreira de difusão interna é de 2,2 kcal/mol na região central do poro. Este valor é da mesma ordem de grandeza de valores encontrados na literatura em modelos teóricos (2,56 kcal/mol) e experimentalmente (2,5 kcal/mol)<sup>Rao-85</sup>. Nas figuras 6.3, 6.4, 6.5 e 6.6, são mostrados os diagramas energéticos do sistema gás/PMC para os gases  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CO$  respectivamente. Todos os resultados são similares ao descrito para o  $N_2$ .

Embora em ambas as direções de difusão estudadas ( $x$  e  $y$ ), observa-se o mesmo perfil dos diagramas de energia, verifica-se diferença nas barreiras de difusão interna, evidenciando-se a existência de caminhos preferenciais energeticamente mais favoráveis. É o caso da difusão do  $H_2$  que para  $2d = 0,5$  nm, apresenta barreira de difusão interna  $E_2 = 0,8$  e 1,1 kcal/mol, nas direções  $x$  e  $y$  respectivamente. Para investigar se o modelo proposto gera alguma concordância com o caráter seletivo da PMC observado experimentalmente para os diversos gases estudados, as barreiras de difusão  $E_3$  (atravessamento - ponto central do poro) e  $E_2$  (difusão interna) calculadas foram plotadas como função da distância de separação  $2d$ . Os resultados são mostrados nas figuras 6.7 e 6.8, respectivamente. A barreira de difusão interna considerada foi a primeira mais próxima ao ponto central do microporo. Os resultados expostos nas figuras 6.7 e 6.8 estão em concordância com o comportamento seletivo real de PMC para o caso  $H_2$ ,  $N_2$  e  $O_2$ :

- $H_2$ : Uma importante aplicação Industrial de PMC é na separação do  $H_2$  de misturas contendo  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  e  $CH_4$ . As figuras 6.7 e 6.8 mostram uma menor barreira de atravessamento  $E_3$  e de difusão interna  $E_2$ . Portanto para uma PMC de poros bem estreitos apenas o  $H_2$  consegue penetrar no poro ficando adsorvido em seu interior por certo tempo. Na depressurização do leito de PMC, o  $H_2$  nos microporos é recuperado, constituindo o produto desejado.
- $N_2/O_2$ : Os resultados concordam com a mais rápida difusão do  $O_2$  dentro do microporo comparado ao  $N_2$  (ver apêndice I referente a este assunto). Pelos resultados deste modelo, a barreira de penetração sentida pelo  $O_2$  é menor que a do  $N_2$  para PMC com abertura de poro menor que 0,5 nm.

Os resultados deste modelo porém não concordam com a mais rápida difusão do  $CO_2$  comparado com  $N_2$  amplamente discutida na literatura. Talvez a explicação para isto esteja no

fato de que o  $\text{CO}_2$  tenha ligações polares e grande momento de quadrupolo, que leva a específicas interações químicas com a superfície do carvão que proporcionam uma maior solubilidade deste gás em comparação com os demais e que desempenham uma importante contribuição ao processo de adsorção. O hamiltoniano AM1 faz simplificações que talvez não sejam válidas no caso do  $\text{CO}_2$ , tais como: termoquímica em 298,15K, gás ideal, rotor rígido, aproximação de modo normal harmônico,  $p = 1,01325 \times 10^5 \text{Pa}$ . Uma sequente introdução de características específicas de cada elemento, bem como o aperfeiçoamento do modelo de microporo, poderá substanciar este trabalho.

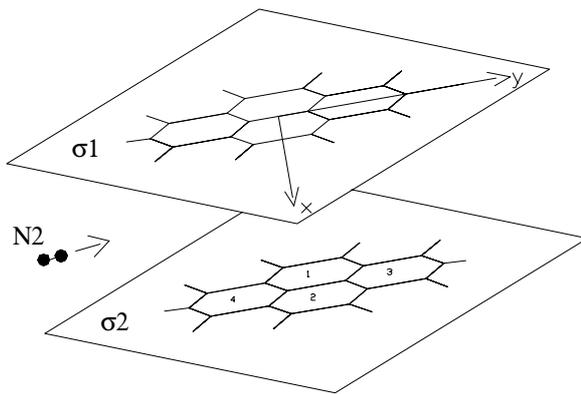


Figura 6.1 - Difusão de uma molécula gasosa ( $\text{N}_2$ ) no plano central da cavidade formada por dois planos basais de grafite compostos por 4 anéis de benzeno condensados. O origem dos eixos  $x$  e  $y$  indicados na figura acima será tomada como sendo  $(0, 0)$ .

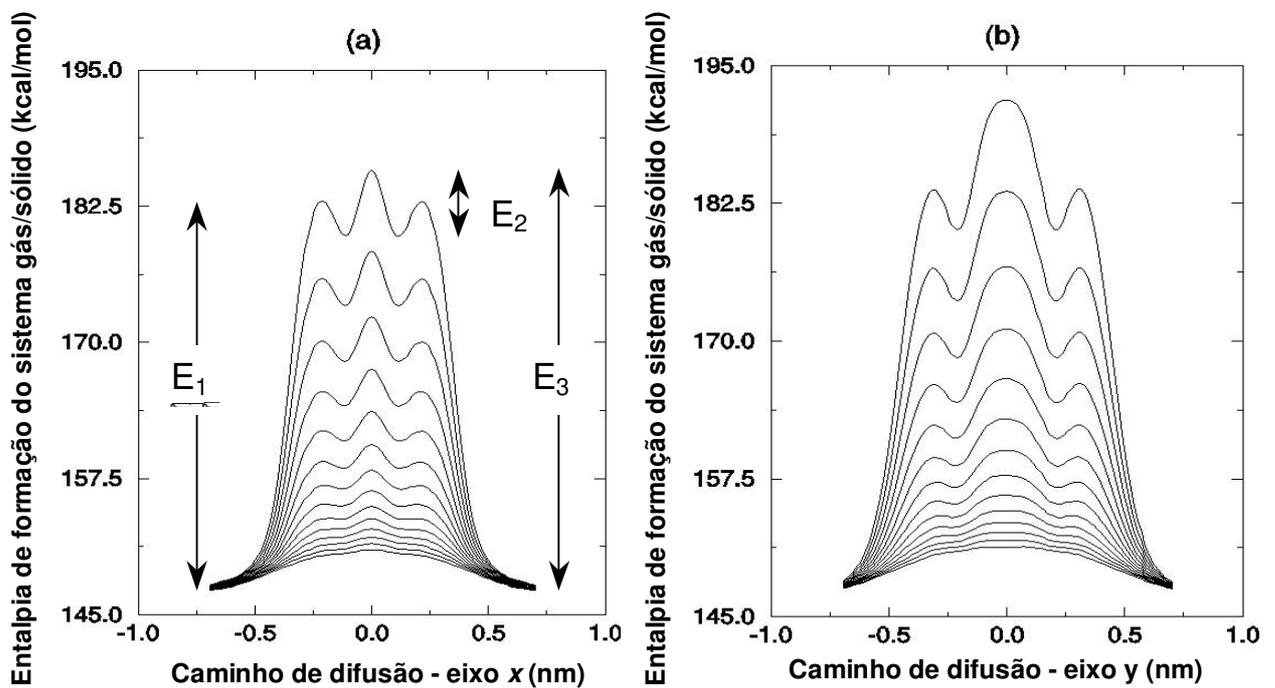


Figura 6.2 - Entalpia de formação ( $\Delta H_{form}$ , em kcal/mol) do sistema  $\text{N}_2/\text{PMC}$  para difusão do gás nas direções  $x$ (a) e  $y$ (b). O poro da PMC é composto por dois planos basais com 4 anéis de benzeno condensados cada. A distância de separação entre os planos basais ( $2d$ ) é variada de 0.48 a 0.61 nm.

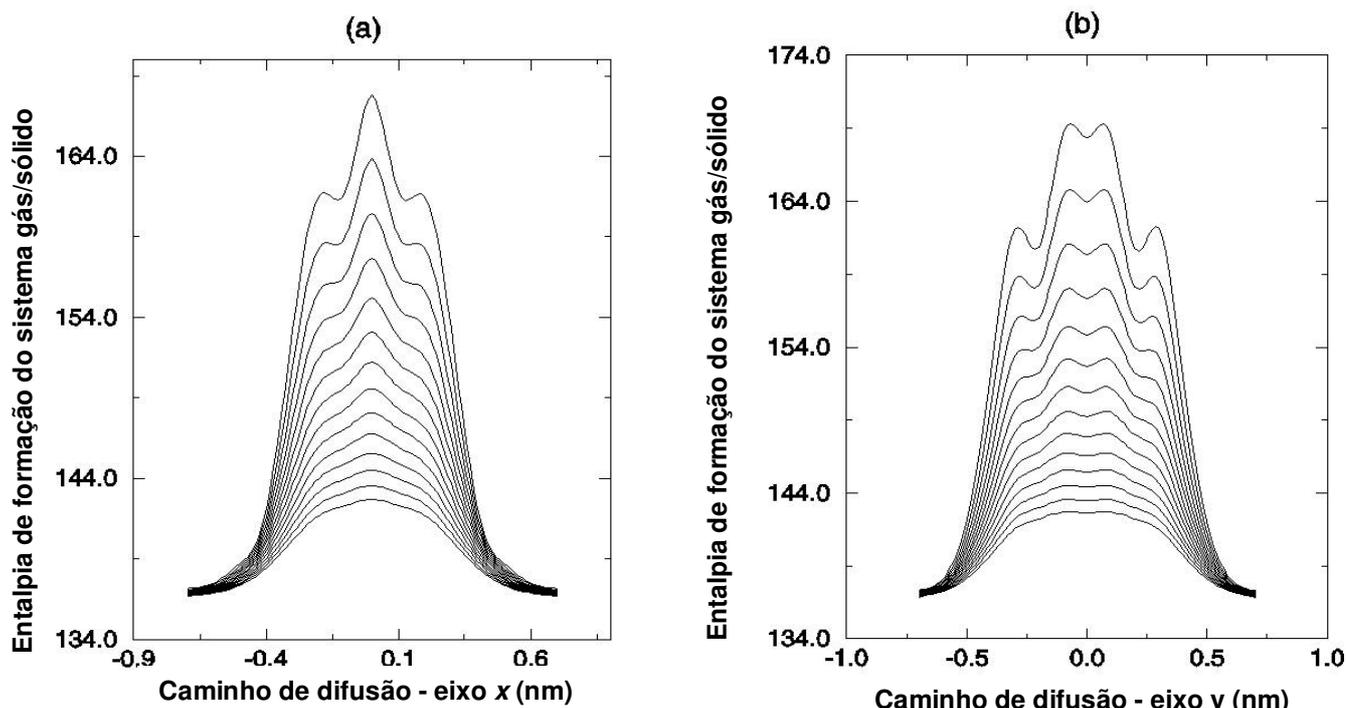


Figura 6.3 - Entalpia de formação ( $\Delta H_{form}$ , em kcal/mol) do sistema  $O_2$ /PMC para difusão do gás nas direções x(a) e y(b). O poro da PMC é composto por dois planos basais com 4 anéis de benzeno condensados cada. A distância de separação entre os planos basais ( $2d$ ) é variada de 0.48 a 0.61 nm.

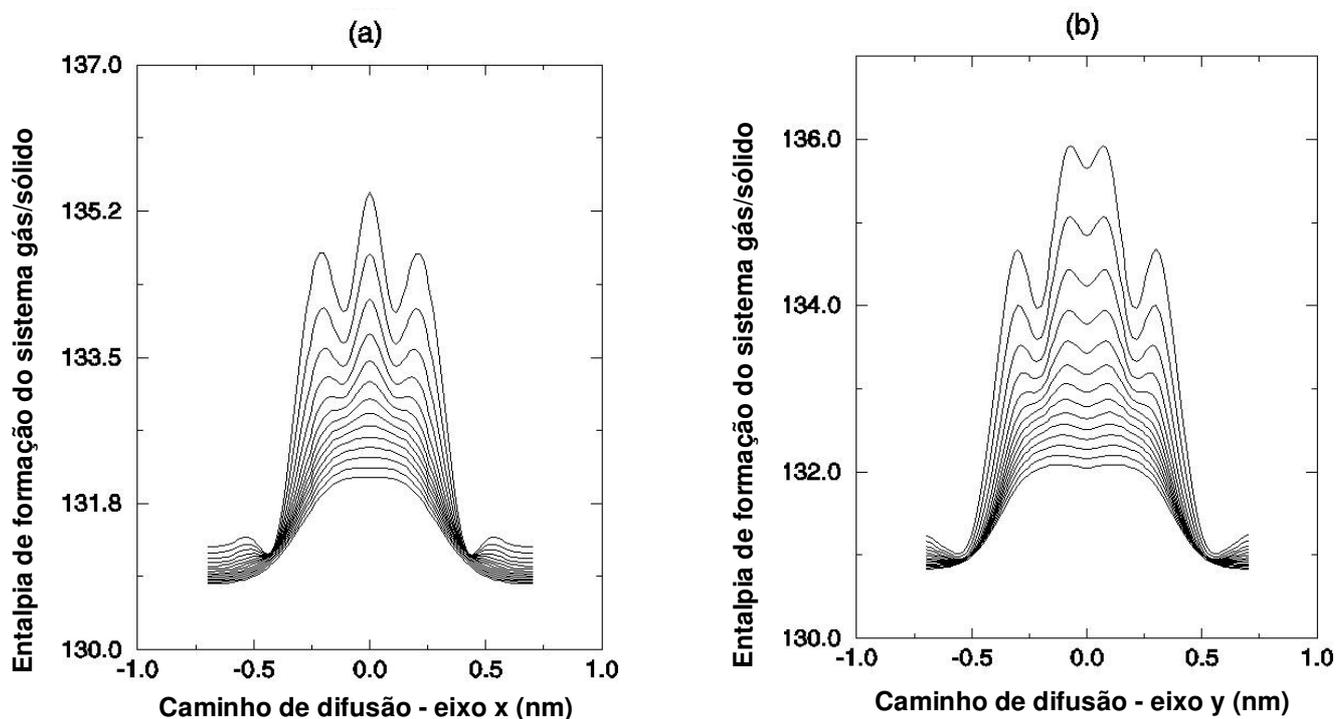


Figura 6.4 - Entalpia de formação ( $\Delta H_{form}$ , em kcal/mol) do sistema  $H_2$ /PMC para difusão do gás nas direções x(a) e y(b). O poro da PMC é composto por dois planos basais com 4 anéis de benzeno condensados cada. A distância de separação entre os planos basais ( $2d$ ) é variada de 0.48 a 0.61 nm.

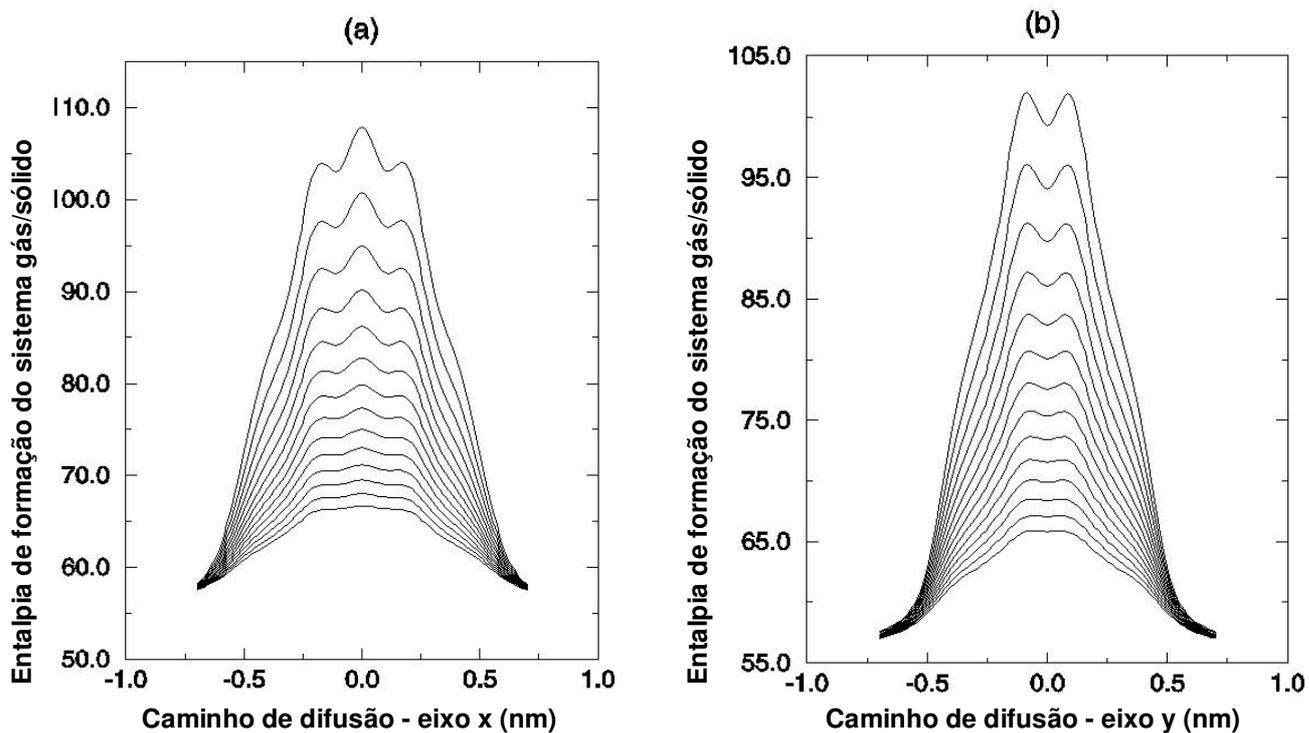


Figura 6.5 - Entalpia de formação ( $\Delta H_{form}$ , em kcal/mol) do sistema  $CO_2/PMC$  para difusão do gás nas direções  $x(a)$  e  $y(b)$ . O poro da PMC é composto por dois planos basais com 4 anéis de benzeno condensados cada. A distância de separação entre os planos basais ( $2d$ ) é variada de 0.48 a 0.61 nm.

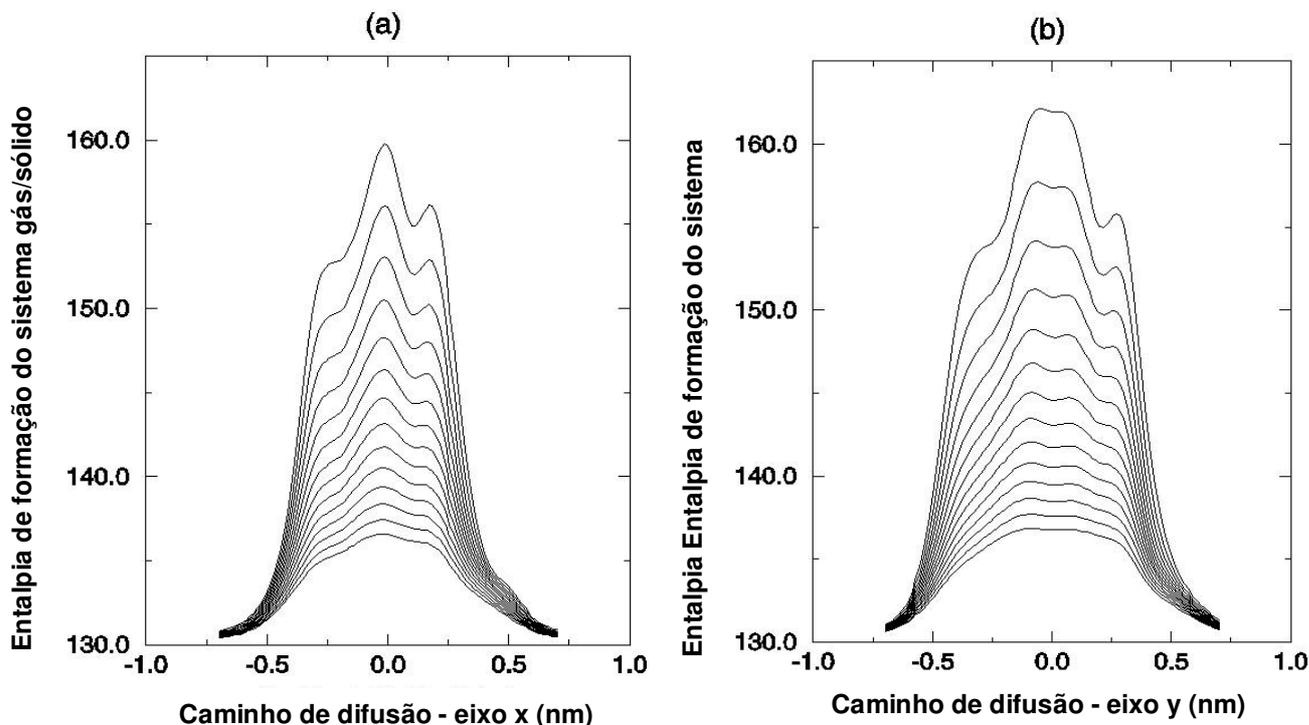
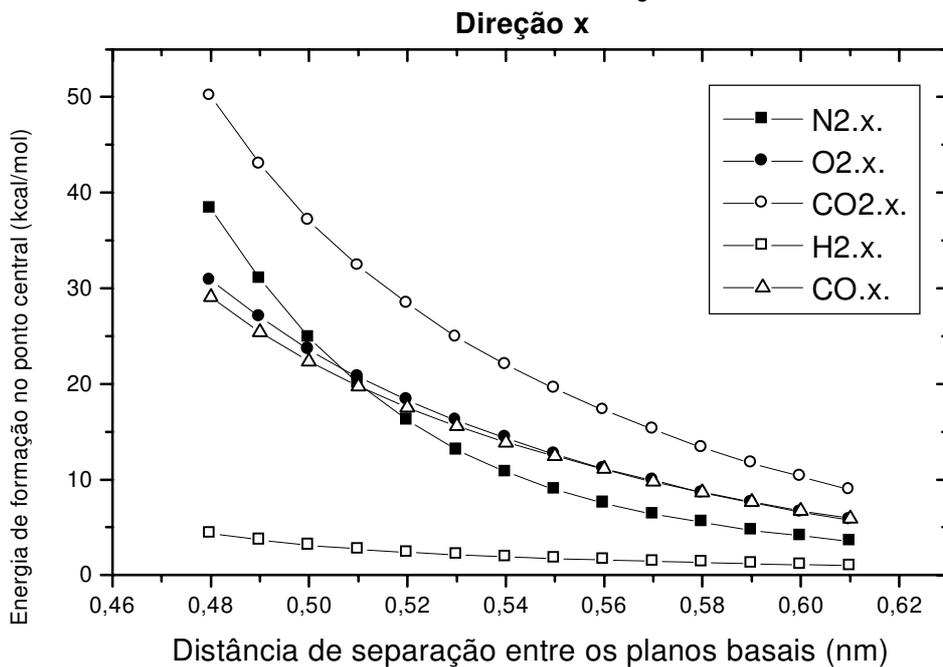


Figura 6.6 Entalpia de formação ( $\Delta H_{form}$ , em kcal/mol) do sistema  $CO/PMC$  para difusão do gás nas direções  $x(a)$  e  $y(b)$ . O poro da PMC é composto por dois planos basais com 4 anéis de benzeno condensados cada. A distância de separação entre os planos basais ( $2d$ ) é variada de 0.48 a 0.61 nm.

### Barreira de Atravessamento ( $E_3$ ) em função de $2d$



### Barreira de Atravessamento ( $E_3$ ) em função de $2d$

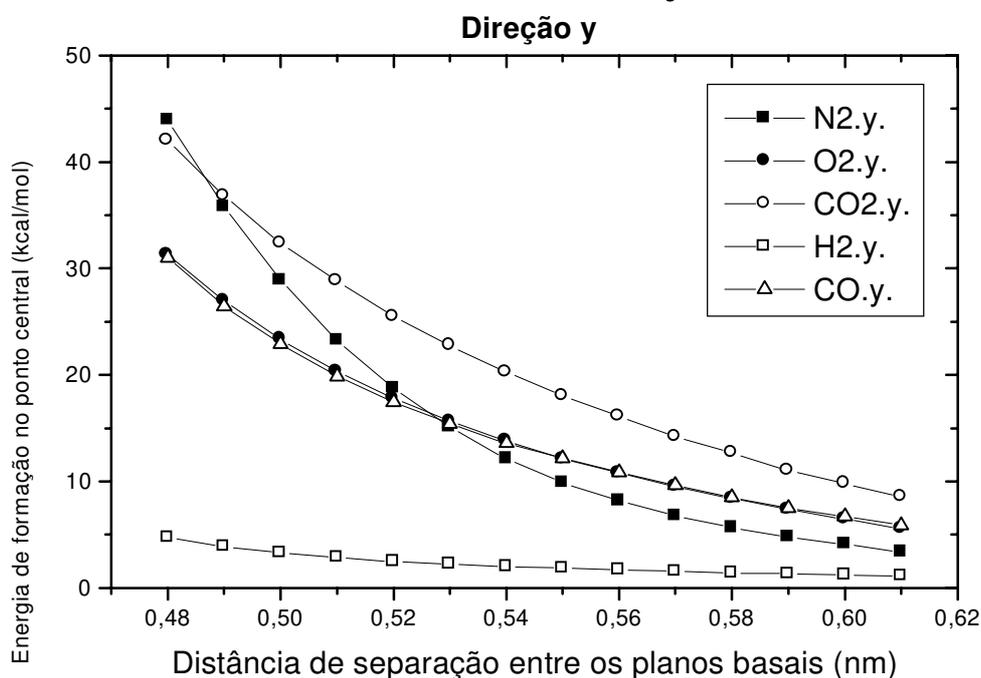
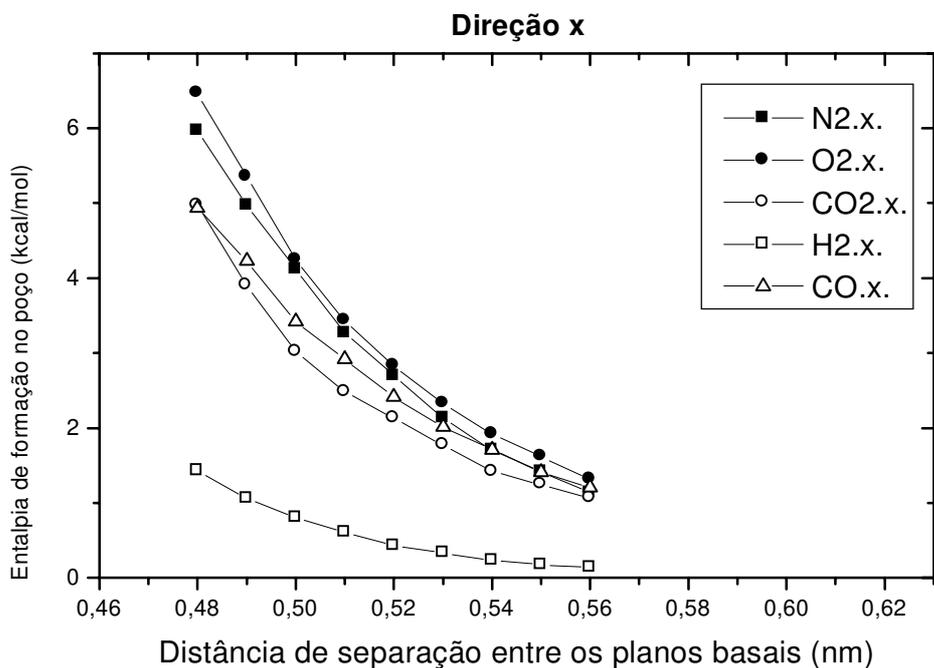


Figura 6.7. Incremento das barreiras de atravessamento ( $E_3$ ) em função da distância de separação dos planos basais  $2d$  para os diversos gases estudados.

### Barreira de Difusão Interna ( $E_2$ ) em função de $2d$



### Barreira de Difusão Interna ( $E_2$ ) em função de $2d$

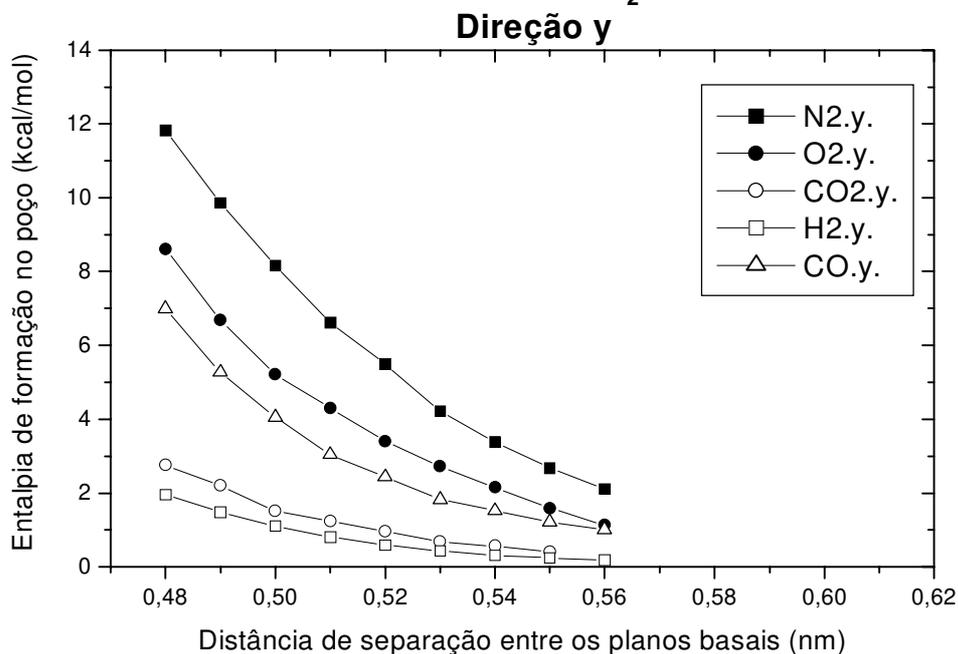


Figura 6.8. Incremento das barreiras de difusão interna ( $E_2$ ) em função da distância de separação dos planos basais  $2d$  para os diversos gases estudados.

## B- RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 6.B.1 – REAÇÕES DE PRÉ-HIDRÓLISE ÁCIDA DE MADEIRA

Para o estudo do processo de Pré-hidrólise Ácida da madeira, foi escolhido um lote homogêneo de madeira eucalipto sem casca. Este lote foi picado em pedaços na forma de aparas com comprimento e largura médios em torno de 10mm e espessura em torno de 2mm. Utilizando o reator piloto e método descritos na secção 5B1 (fig. 5.9), foram feitas 3 reações de pré-hidrólise procurando manter todos parâmetros no mesmo valor, variando apenas o tempo. O tempo de reação propriamente dito, contado a partir do instante em que o Grau Brix, definido como a porcentagem em massa de sólidos solúveis aparentemente contidos no caldo do pré-hidrolisado, começa a subir, foi de 32,5, 59 e 123 minutos e, a grosso modo, passaremos a nos referir a estas reações como sendo de ½, 1 e 2 horas. Na tabela 6.1 são apresentados os dados relativos a estas reações:

Tabela 6.1 - Dados das Reações de Pré-Hidrólises de Madeira

Nome da reação	Dados da Reação			Hidrolisado			Celulignina			Tempo de Reação		
	Massa de Madeira		Volume de Água (l)	Quant. de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg)	Volume (l)	Grau Brix (%)	Total de açúcar (kg)	Massa		Teor de Cinzas (%)	Aquecimento (min)	Total (min)
	BU (kg)	BS (kg)						BU (kg)	BS* (kg)			
½ h	300	255	500	5.1	420	10	42	345	180	-	16	48,5
1h	300	255	500	5.1	460	9.25	42	357	175	-	18	77
2h	300	255	500	5.1	400	7.25	33	352	182	-	17	140

\* Há perda de massa no processo de secagem na forma de partículas.

Notação: BU: Base úmida BS: Base seca

Não é possível fazer o balanço de massa completo destas reações, pois quando estas foram realizadas não se dispunha de um aparelho ou um método para medida da quantidade de vapor injetada da caldeira e também não se dispunha de um condensador para medida do vapor efluente do reator. Além disso, temos uma limitação na medida da quantidade de celulignina produzida em base seca pois o secador acarreta perdas no processo de secagem do particulado fino. Nestas reações não se executou a etapa de recuperação de açúcar que consiste em se adicionar água dentro do reator, na proporção 1:1 em relação a biomassa seca, agitar-se o reator, e descarregar esta solução de açúcar um pouco mais diluída que o pré-hidrolisado (Brix em torno de 5). Nos

dados apresentados na tabela acima, observamos que a produção de açúcar é da ordem de 16,5% nas 2 primeiras reações indicando que grande fração da hemicelulose foi hidrolisada pois a quantidade de hemicelulose em madeira dura é da ordem de 22%. A diferença de 5.5% deve, provavelmente, ser devido ao fato de não se executar a recuperação total de açúcar conforme já mencionado.

Foram feitas micrografias da celulignina produzida em ½ hora. Os resultados são apresentados na figura 6.9. Notamos na micrografia (a) que a estrutura fibrosa celulósica da madeira original é mantida intacta e que a partícula sofre uma fratura frágil devido a retirada de parte do material amorfo da biomassa. Esta fragilidade é o primeiro requisito fundamental para a moagem da celulignina alcançado na pré-hidrólise. Na reação de pré-hidrólise apenas a hemicelulose e a parcela amorfa de celulose são digeridas. A micrografia (b) expõe uma região da lamela do meio da parede celular e mostra que a lignina sofre uma mudança de fase passando a uma fase vítrea ficando globalizada na superfície da parede celular. A micrografia (c) mostra a camada S<sub>3</sub>, camada de contato com o citoplasma celular. Esta camada da parede celular sofre um verdadeiro processo de erupção dos produtos do interior da parede celular provenientes da decomposição devido à pré-hidrólise ácida, dando origem a formação de micro-vulcões. Conforme a biomassa imersa em meio aquoso é aquecida dentro do reator, tem-se a difusão do íon H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> para o interior da parede celular. Este íon interage com a hemicelulose e celulose amorfa, os polímeros mais instáveis, quebrando suas ligações químicas, provocando o seu rompimento e absorção de uma molécula de água, formando, assim, os monômeros constituintes (xilose no caso da hemicelulose). Embora não se tenha medidas detalhadas é altamente provável que parte dos íons H<sup>+</sup> liberados nesta reação química se recombinem formando H<sub>2</sub> aumentando a pressão interna dentro da parede celular que gera o processo de erupção do líquido formado em seu interior, liberando os açúcares (especialmente xilose) para a solução ácida que preenche o citoplasma, deixando micro-vulcões na parede celular. A figura 6.10 mostra a representação da decomposição da hemicelulose em xilose. Os elétrons necessários para a formação do H<sub>2</sub> são fornecidos pelos íons inorgânicos (K, Ca, Mg, etc) que são desmineralizados no processo de pré-hidrólise formando sulfatos. Este é o segundo requisito fundamental alcançado no processo de pré-hidrólise. A tabela 6.2 dá os valores da análise da composição mineral da celulignina obtida com água de poço artesiano (lavada e não lavada) e da celulignina obtida com água desmineralizada lavada.

Tabela 6.2 - Concentração de impurezas inorgânicas no *Eucalyptus Grandis* e na celulignina ( $\mu\text{g/g}$ )

Combustível	Ca	K	Na	Mg	P	Al	Si	Mn	Fe	Zn	S
Madeira de eucalipto <sup>(1)</sup>	510	630	100	260	120	240	140	25	40	10	180
Celulignina lavada (AP) <sup>(2)</sup>	55	40	45	20	<15	130	160	2	15	10	80
Celulignina não lavada (AD) <sup>(1)</sup>	120	35	55	30	<15	220	120	1	15	8	200
Celulignina lavada (AD) <sup>(1)</sup>	<53	<5	<1	<60	<2	<40	<120	<2	<7	<4	<80

<sup>(1)</sup> Análise quantitativa por emissão óptica com plasma induzido (ICP).

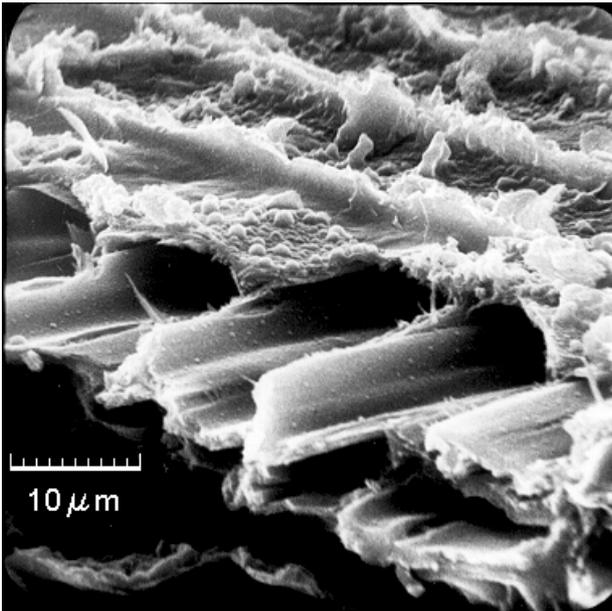
<sup>(2)</sup> Análise semi-quantitativa por fluorescência de raios-X, exceto para Na (Atomic Absortion Spectroscopy - AAS-chama) e K (Inductive Coupled Plasma - ICP), ambos referentes aos limites de detecção.

OBS.: AP – água de poço artesiano

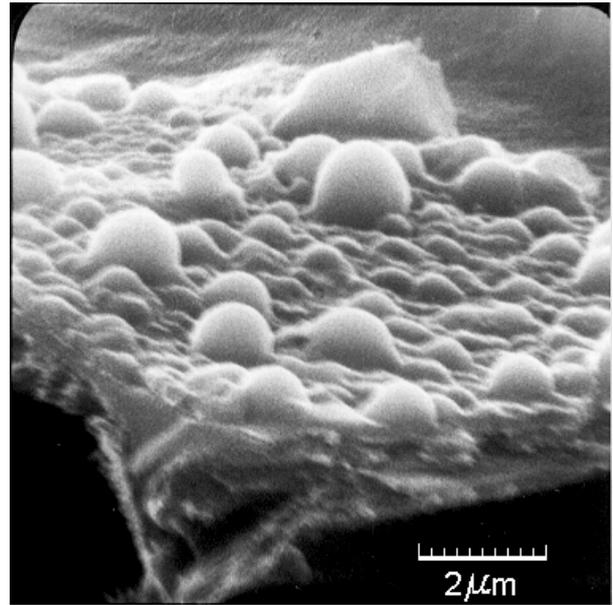
AD – água desmineralizada (< 5  $\mu\text{S}$ )

Os poros gerados pelo processo eruptivo tem diâmetro da ordem de 100 nm, sendo, portanto, macroporos que são normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas. A observação destes microvulcões é original do presente trabalho. Na literatura todas as descrições experimentais e teóricas são baseadas na teoria de difusão (Cinética de Arrhenius). O processo explosivo aqui observado nada tem a ver com processos de difusão<sup>[Parisi-89]</sup>.

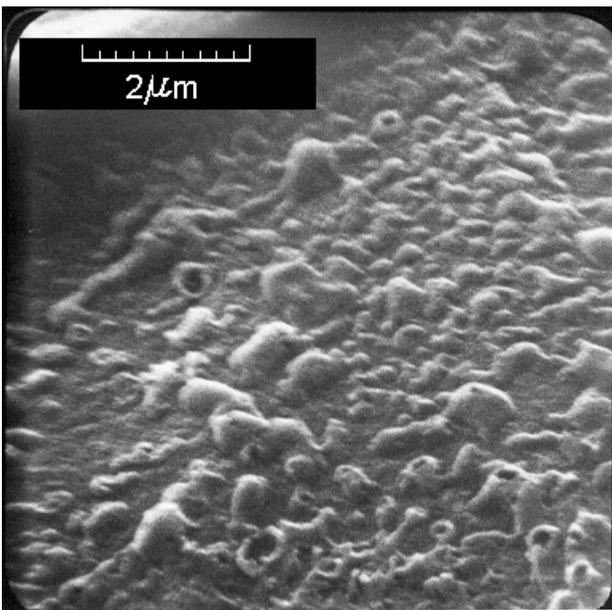
O processo eruptivo gera então um rápido crescimento no teor de açúcar da solução que é explícito pelo elevação abrupta no Grau Brix, como é observado na figura 6.11 que mostra a evolução do Grau Brix com o tempo nas 3 reações citadas. A produção de açúcar se dá nos primeiros 40 minutos de reação, incluindo o tempo de aquecimento. As 3 reações têm comportamento similar nos primeiros 40 minutos. A queda do Grau Brix após este período deve-se à decomposição de açúcares provavelmente devido ao baixo pH  $\neq$  1,1. Aumento da temperatura e menor teor ácido, conforme figura 5.8b, poderá evitar a decomposição da xilose ao mesmo tempo que aumenta a porcentagem de digestão da hemicelulose.



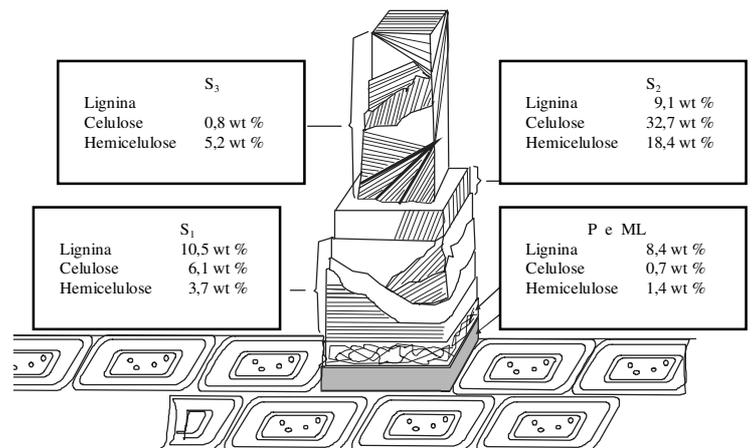
(a) - Fratura Frágil da Celulignina



(b) - Globulização da Lignina na lamela média da célula



(c) – Microvulcões na parede interna do Citoplasma



(d) – Estrutura da Parede Celular

Figura 6.9 – Microestrutura da celulignina.

Técnica: Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Aparelho: Cambridge S4-10 (1975)



Pode-se estimar a pressão no interior da parede celular durante a pré-hidrólise pelo seguinte modelo: Como são necessários dois íons  $H^+$  para a formação da molécula de  $H_2$ , será considerado o volume ocupado por dois monômeros na cadeia da hemicelulose. Da discussão de distribuição segundo uma geometria hexagonal destas cadeias moleculares (secção 5.A.2), podemos supor que a área ocupada por este par de monômero  $s = 0,22 \text{ nm}^2$ . A cadeia polimérica é retorcida e a distância ocupada por cada monômero é de cerca de  $h = 0,5 \text{ nm}$ . Uma visualização do volume ocupado por estes dois monômeros é mostrada na figura 6.12.

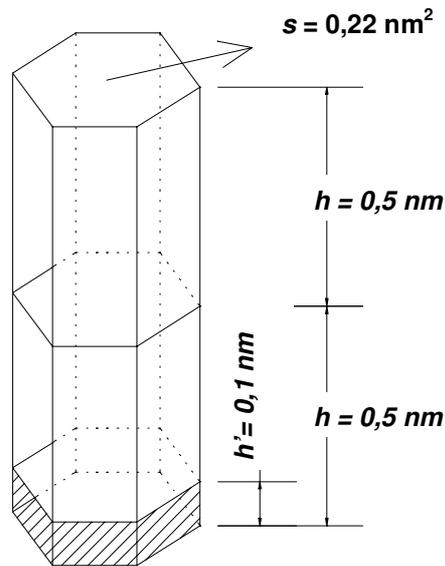


Figura 6.12 - Visualização do volume ocupado por estes dois monômeros de hemicelulose.

Vamos admitir que o gás  $H_2$  formado durante a pré-hidrólise ocupará 10 % do volume total do prisma considerado, ou seja, uma altura  $h' = 0,1 \text{ nm}$  em torno da posição de qualquer íon metálico ( $K^+$  e outros), tendo em vista que a formação do  $H_2$  exige a recepção de um par de elétrons. O volume ocupado pelo gás e a pressão por ele exercida (admitindo um gás perfeito) serão de:

$$V = 0,1 \times 0,22 \times 2 \times 0,5 = 0,022 \text{ nm}^3 = 2,2 \times 10^{-29} \text{ m}^3$$

$$pV = nRT = \frac{N}{L} RT = NkT$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$p = \frac{1 \times 1,381 \times 10^{-23} \times 433}{2,2 \times 10^{-29}} = 2718 \times 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cong 270 \text{ MPa}$$

Esta pressão é 4 vezes maior que a tensão de ruptura da parede de celular que é estimada em 70 MPa e é a responsável pelo processo de vulcanismo.

Medidas da área superficial por BET, densidade cristalina, raio e volume do microporo e do Número de Iodo das 3 amostras citadas e da madeira precursora são apresentadas na tabela 6.3. Nesta tabela também são apresentados os resultados destas medidas para uma peneira molecular de carbono fabricada pela Bergbau Forshung – Alemanha (PMC – BF). Também são apresentados dados de CA comerciais obtidos a partir de carvão mineral (CTD52/4 e CT47/4 produzidos pela Carbotech e NTD10 e NTW35 produzido pela Norit) para fins comparativos.

Tabela 6.3 – Medidas BET e NI da madeira e da celulignina

Amostras	Número da amostra	Densidade Cristalina <sup>(1)</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	Área Específica <sup>(2)</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Raio do Microporo <sup>(2)</sup> (nm)	Volume do Microporo <sup>(2)</sup> (×10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /g)	NI
Madeira	001	1,284	0,459	0,948	0,217	79
Celulignina 0,5h	002	1,331	0,756	0,980	0,371	58
Celulignina 1h	003	1,337	1,463	0,905	0,662	53
Celulignina 2h	004	1,351	2,249	0,964	1,080	65
PMC BF	301	1,934	0,98	0,922	0,486	64
Carvões minerais						
CTD52/4	302	---	602,1 (800)	0,997	300,3	529
CTD47/4	303	---	744,6 (1000)	0,987	367,4	738
NTD10	304	---	464,4 (550)	0,998	231,9	496
NTW35	305	---	684,7 (800)	1,000	342,5	747

(1) Picnometria de Hélio; Equip. Utilizado: Ultrapicnômetro – Modelo: 1000 da Quantachrome – Versão: 1.62

(2) BET – Adsorção de N<sub>2</sub>; Equip. Utilizado: Adsorçãometro – Modelo: Nova da Quantachrome – Versão: 3.70

Obs.: Os valores entre parênteses para os carvões minerais são dados fornecidos pelo fabricante

(CTD: Carbotech, GmbH e NTD/NTW: Norit N.V.)

Obs.: PMC BF: Peneira Molecular de Carbono da Bergbaun Forshung.

Podemos observar destes dados que as amostras de celulignina têm um pequeno aumento da área dos microporos em relação à madeira indo de 0,46 m<sup>2</sup>/g para um máximo de 2,25m<sup>2</sup>/g, o que está de acordo com as dimensões encontradas na micrografia da figura 6.9. Os poros gerados pelos micro-vulcões têm diâmetro máximo da ordem de 100 nm, sendo, portanto, macroporos que pouco contribuem para a área superficial específica e para fenômeno de adsorção, mas podem ser de grande importância como meio de transporte para as moléculas gasosas. Uma consequência desta macroporosidade da celulignina é o caráter de ser um combustível catalítico que apresenta a propriedade de alta difusão gasosa intrapartícula resultando num processo de combustão marcadamente favorecido<sup>[Vieira-00]</sup> (a superfície da celulignina, próxima da interna, é de 1,463/0,459 = 3,2 a 2,249/0,459 = 4,9 vezes maior que a superfície da madeira que é próxima da superfície externa).

Considerando-se a tabela 6.3, o modelo para estimativa da área superficial da estrutura das fibras de celulose (secção 5.A.2) e a figura 5.4, nota-se que a área específica encontrada para a celulignina,  $2,25 \text{ m}^2/\text{g}$ , corresponde a exposição total das células ( $0,67 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e exposição parcial da microfibrila ( $2,25 \text{ m}^2/\text{g} < 53 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Isto significa que ao nível das moléculas, micelas ( $\phi = 3,1 \text{ nm}$ ) e microfibrilas ( $\phi = 12,5 \text{ nm}$ ) e em grande parte das microfibrilas ( $\phi = 50 \text{ nm}$ ) há um processo de difusão (sem abertura generalizada de poros). A partir da microfibrila há o processo de explosão com diâmetros da cratera dos microvulcões de  $100 \text{ nm}$  (Figura 6.9). A liberação completa das fibras de celulose devido ao processo de pré-hidrólise ácida não é total, uma vez que a maior concentração de hemicelulose encontra-se na camada  $S_2$  da parede secundária da parede celular. O fato do valor  $2,25 \text{ m}^2/\text{g}$  ser muito menor que o valor da completa exposição das microfibrilas ( $\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ), microfibrilas ( $\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ), micelas ( $\sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e moleculares ( $\sim 1300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) é coerente com os seguintes fatos:

- Apenas a fração de hemicelulose e celulose amorfa é pré-hidrolisada (20%).
- A formação de  $\text{H}_2$  gerando o processo explosivo está associado ao fornecimento de elétrons pelos inorgânicos K, Ca e Mg que são reduzidos de  $1100 \text{ ppm}$  na biomassa para menos que  $60 \text{ ppm}$  na celulignina (tabela 6.2). Notar que a relação da ordem de  $50/2,25 = 22$  vezes entre as áreas específicas das microfibrilas e celulignina é da mesma ordem de grandeza da relação de redução do teor de inorgânicos que é de  $1100/60 = 18$  vezes.
- Outro fator que corrobora esta linha de raciocínio é o fato das distâncias entre os vulcões serem da ordem de  $600 \text{ nm}$ , isto é, da ordem de  $1200$  vezes maior que o comprimento do monômero na cadeia de hemicelulose ( $\sim 0,5 \text{ nm}$ ). Temos dois processos distintos simultâneos: um referente a explosão do vulcão nos sítios dos inorgânicos alcalinos e alcalinos terrosos e outros referente a difusão (ou digestão) dos açúcares do resto da cadeia hemicelulósica para os vulcões e saída para os líquidos. A figura 5.8 b1 mostra que os tempos de digestão são muito curtos ( $\sim 3$  minutos). O crescimento da área específica com o tempo de hidrólise (tabela 6.3) suporta esta última possibilidade.

Notamos pelo dado da PMC BF (tabela 6.3) que a técnica BET com  $\text{N}_2$  não é aplicada para poro muito pequenos como ocorre no caso de uma PMC, porém para os carvões minerais que apresentam uma distribuição de poros extensa, os dados estão coerentes.

## 6.B.2 - CARBONIZAÇÃO DA CELULIGNINA

A carbonização das amostras de celulignina foi feita no reator descrito na seção 5.2 (experimental) em duas etapas: Primeiro foi executada a pirólise de baixa temperatura a 380°C. Então, este carvão foi novamente pirolizado a temperatura de 850°C. Em ambos os casos usou-se um fluxo de arraste de nitrogênio de 3,91 cm<sup>3</sup>/s. Foram feitas corridas para madeira precursora e cada amostra de celulignina (1/2, 1 e 2 horas) para se obter um volume de carvão adequado.

O resultados destas reações estão resumidos na tabela 6.4 e na figura 6.13. Observa-se que a medida que o tempo de pré-hidrólise foi aumentado, resultou em um material com maior teor de carbono com maior produção de carvão na pirólise e menor produção de água. Este resultado é coerente com o fato da pré-hidrólise aumentar o teor de carbono na celulignina (figura 3.1 e tabela 3.1). A produção de óleo e gases mantém-se praticamente inalterada.

Tabela 6.4 – Produtos da pirólise de madeira e celulignina

Material		Carvão (%)	Licor Pirolenhoso Condensáveis (%)		Gases (%)
			Fração aquosa: Extrato Pirolenhoso	Fração oleosa: Alcatrão Vegetal	
Madeira	380°C	35,81	36,18	9,11	18,90
	850°C	76,05	3,51	0	20,44
Celulignina 1/2h	380°C	40,23	31,10	9,90	18,77
	850°C	78,10	2,00	0	19,90
Celulignina 1h	380°C	44,08	29,21	9,84	16,87
	850°C	71,86	2,14	0	26,00
Celulignina 2h	380°C	46,16	27,14	9,09	17,61
	850°C	70,53	3,49	0	25,98
Balanço de massa da pirólise de 0 a 850°C					
		Carvão (%)	Água (%)	Óleo (%)	Gases (%)
Madeira		27,23	37,44	9,11	26,22
Celulignina 1/2h		31,42	31,90	9,90	26,78
Celulignina 1h		31,68	30,15	9,84	28,33
Celulignina 2h		32,56	28,75	9,09	29,60

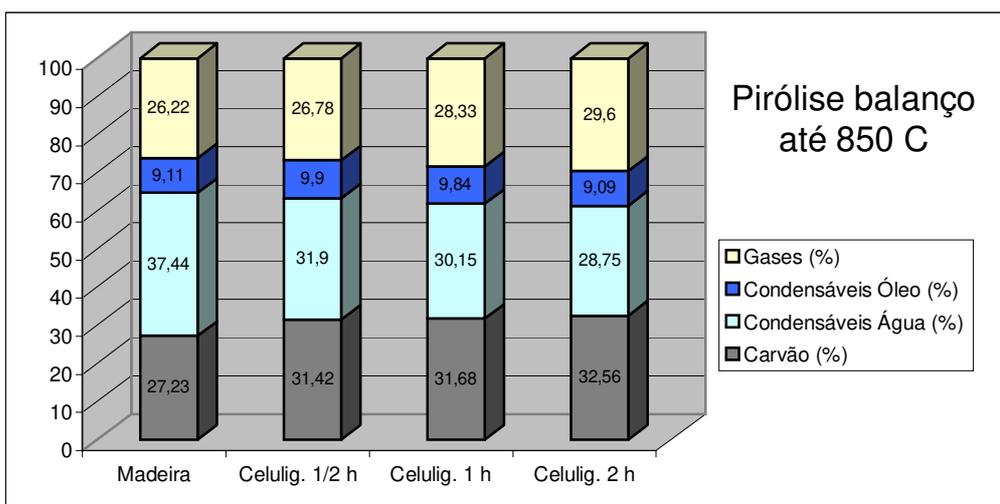
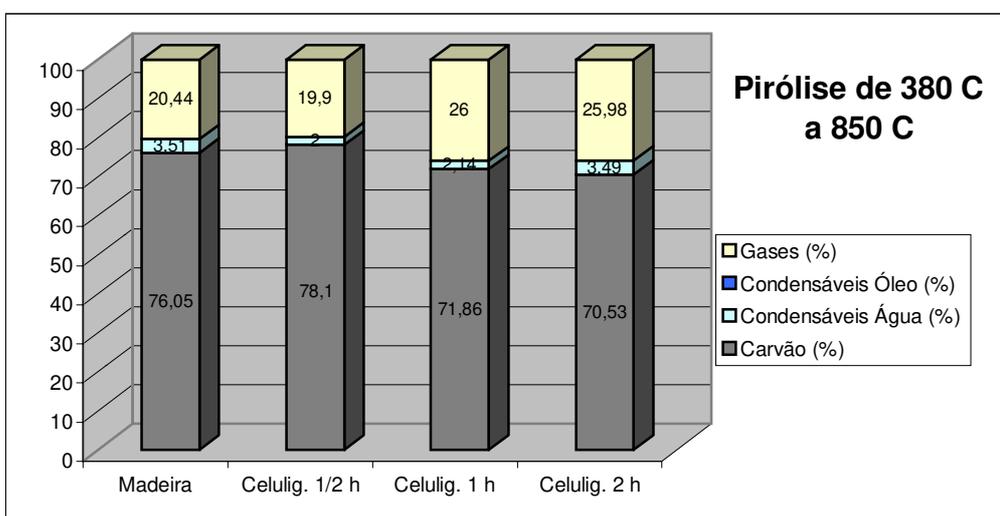
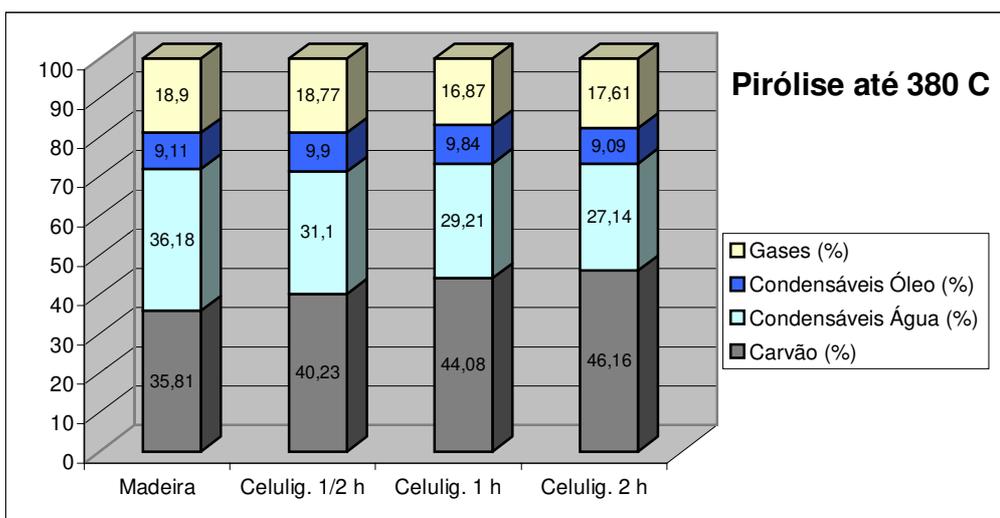


Figura 6.13 - Produtos da pirólise de madeira e celulignina

Os resultados das medidas da área superficial medida por BET, densidade cristalina, raio e volume do microporo e do Número de Iodo das amostras carbonizadas a 380 e 850 °C estão mostrados na tabela 6.5. Notamos nestes dados (tabela 6.4 e 6.5) que a pirólise da madeira e da celulignina, quando ocorre basicamente a perda de hidrogênio e oxigênio do material precursor, não aumenta significativamente a área superficial específica medida por BET ou pelo NI. A diminuição da densidade é mais acentuada na etapa de 380 a 850 °C o que é associado ao desenvolvimento de uma meso e macroporosidade, uma vez que uma microporosidade, que seria geradora de aumento da área superficial específica, está ocorrendo de modo limitado.

Tabela 6.5 - Medidas BET e NI da madeira e da celulignina carbonizadas a 380 e 850 °C

Amostras	Número da amostra	Densidade Cristalina <sup>(1)</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	Área Específica <sup>(2)</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Raio do Microporo <sup>(2)</sup> (nm)	Volume do Microporo <sup>(2)</sup> (×10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /g)	NI
madeira carbonizada 380°C	031	1,314	2,691	1,041	1,915	77
celulignina 0,5h carbonizada 380°C	032	1,292	2,817	1,035	2,922	59
celulignina 1,0h carbonizada 380°C	033	1,327	1,971	1,007	0,993	55
celulignina 2,0h carbonizada 380°C	034	1,371	3,175	1,020	1,625	55
madeira carbonizada 850°C	041	1,150	2,704	1,000	1,352	124
celulignina 0,5h carbonizada 850°C	042	1,116	1,472	0,939	0,690	87
celulignina 1,0h carbonizada 850°C	043	0,862	6,043	0,919	2,777	77
celulignina 2,0h carbonizada 850°C	044	0,927	4,223	0,906	1,913	133

(1) Picnometria de Hélio; Equip. Utilizado: Ultrapicnômetro – Modelo: 1000 da Quantachrome – Versão: 1.62

(2) BET – Adsorção de N<sub>2</sub>; Equip. Utilizado: Adsorômetro – Modelo: Nova da Quantachrome – Versão: 3.70

Nas figuras 6.14, 6.15 e 6.16 respectivamente, são apresentados os resultados das medidas de Análise Termo Gravimétrica – Thermal Gravimetric Analysis (TGA), Análise Termo Diferencial – Differential Thermal Analysis (DTA) e Calorimetria de Varredura Diferencial – Differential Scanning Calorimeter (DSC) nas amostras madeira precursora (001) e celulignina ½ h (002), 1h (003) e 2h (004). Os procedimentos adotados para execução destas medidas foram:

- aquecimento prévio das amostras a 110 °C por um período de 24 horas para secagem da água adsorvida.
- Colocação das amostras individualmente no aparelho (TGA2050 – TA Instruments) para medidas TGA e DTA e (DSC 2910 – Du Pont) para medidas DSC.

- A seguir, as amostras foram submetidas a uma atmosfera de argônio durante 60 minutos e então executadas as medidas TGA/DTA na faixa de 110 a 900°C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e, infelizmente, por limitação da aparelhagem, as medidas DSC foram executadas na faixa de 110 a 300 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Podemos observar destas medidas que as três amostras de celulignina e a de madeira apresentam curvas TGA, DTA e DSC muito semelhantes, porém as mesmas diferem da madeira precursora. Os resultados indicam que a madeira está perdendo massa no processo de pirólise na faixa de 150 °C (hemicelulose) e na faixa de 280 °C (celulose amorfa) massas estas que a celulignina já perdeu na pré-hidrólise. Os resultados estão de acordo com as medidas dos produtos da pirólise apresentados na tabela 6.4 e na figura 6.13, onde concluiu-se que a celulignina é um material com maior teor de carbono que resultou numa amostra com maior produção de carvão na pirólise e menor produção de água enquanto a produção de óleo e gases mantém-se praticamente inalterada.

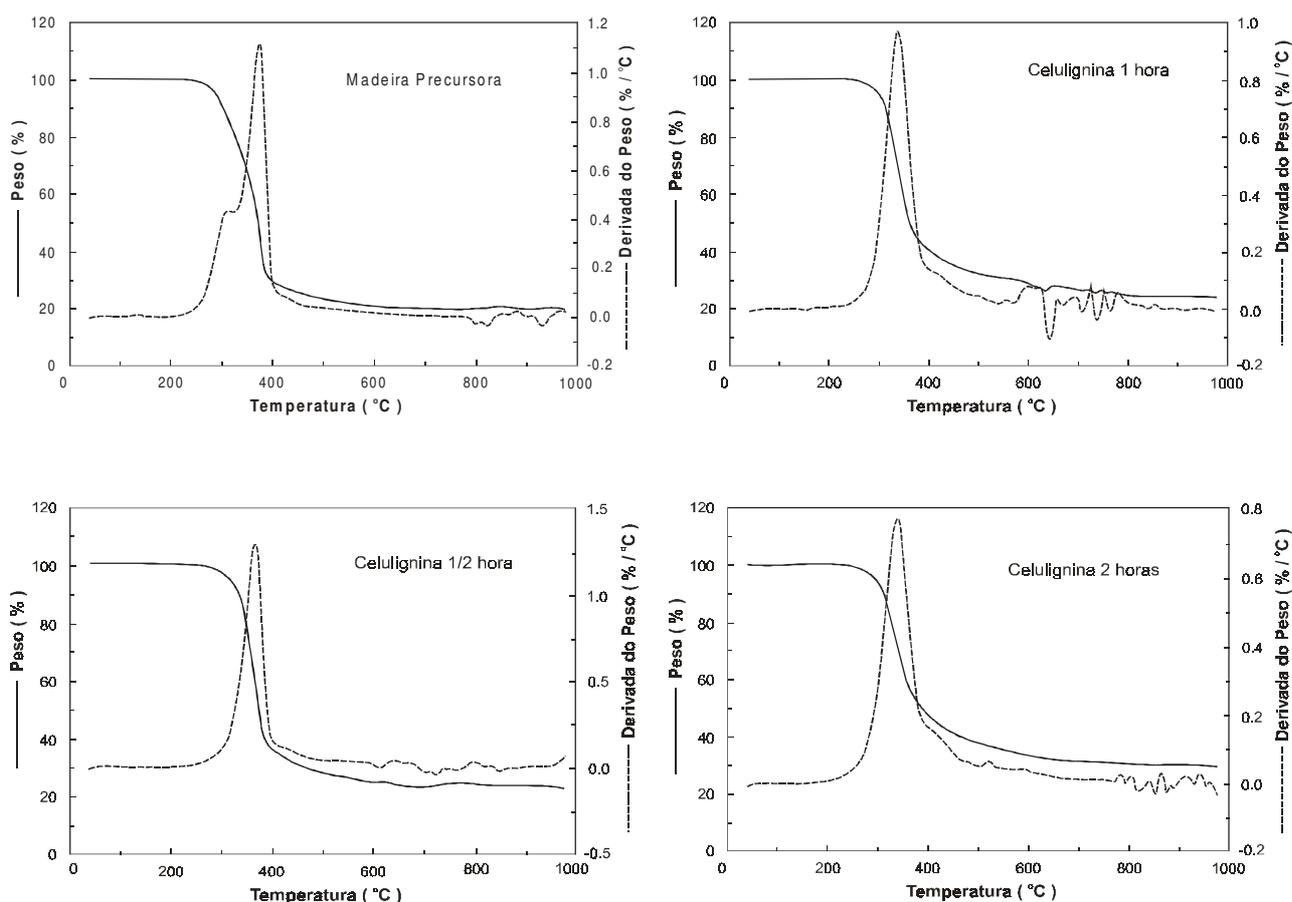


Figura 6.14 - Medidas de TGA em madeira precursoras e na celulignina de 1/2, 1 e 2 horas.

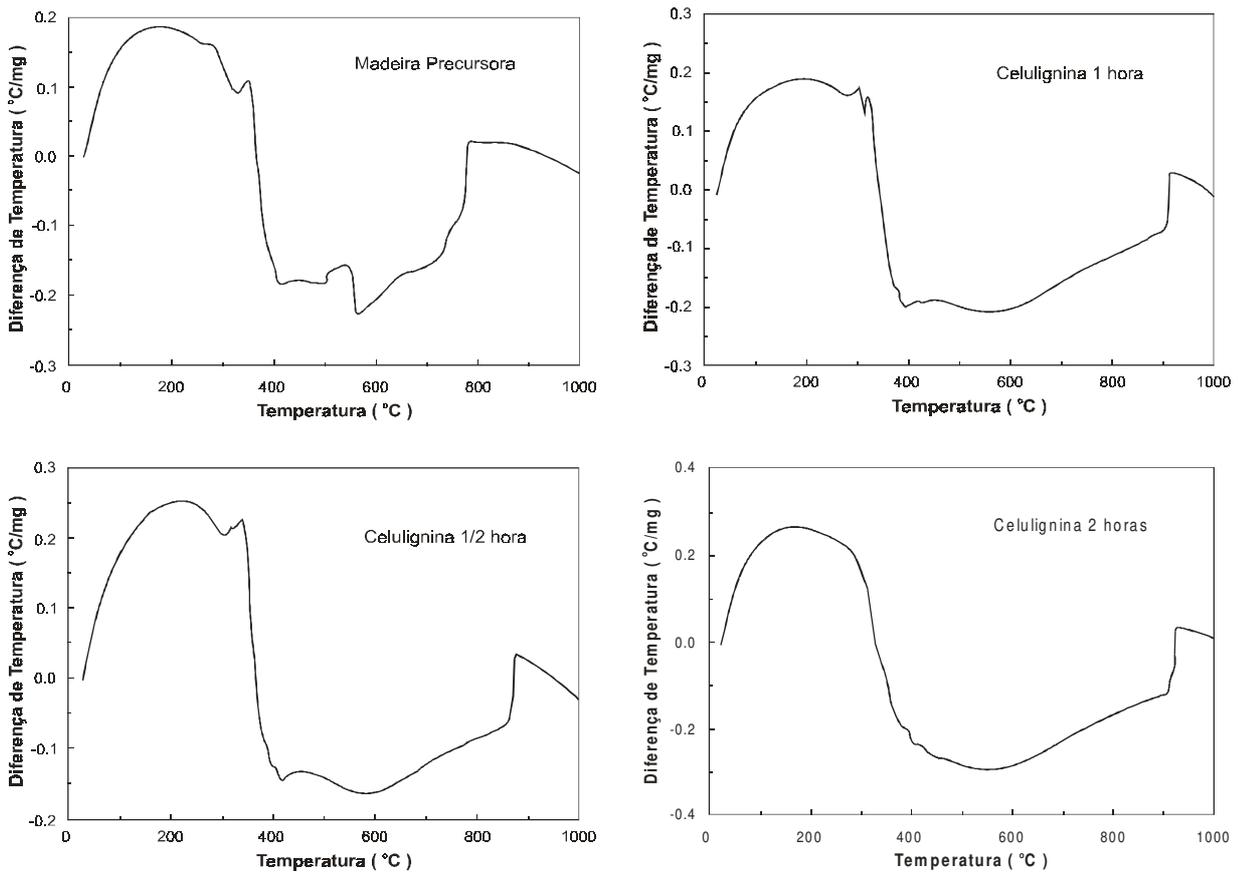


Figura 6.15 - Medidas de DTA em madeira precursoras e na celulignina de 1/2, 1 e 2 horas.

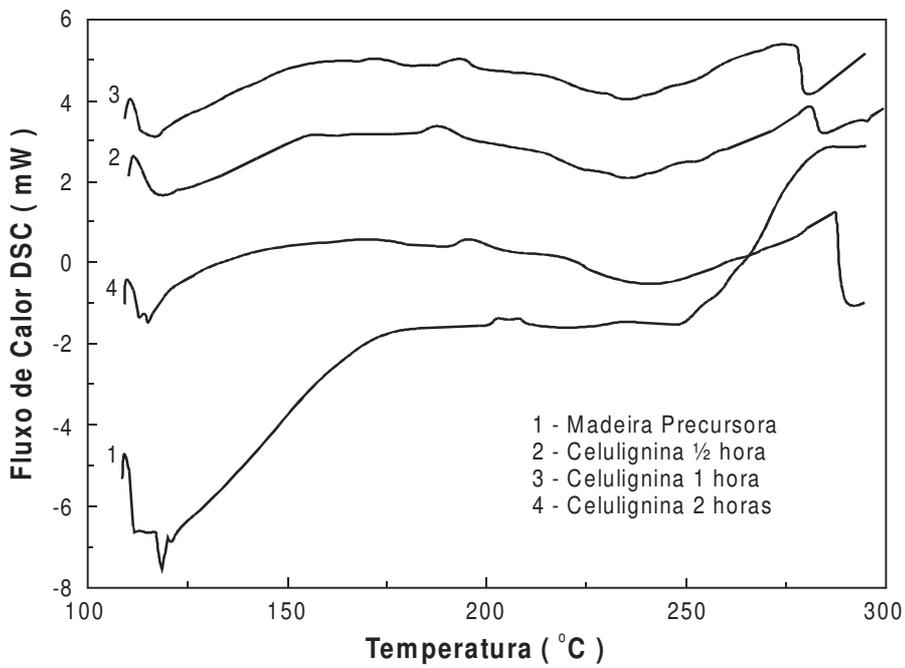


Figura 6.16 - Medidas de DSC em madeira precursoras e na celulignina de 1/2, 1 e 2 horas.

### 6.B.3 – ATIVAÇÃO DA CELULIGNINA

A Ativação das amostras de celulignina foi feita no reator descrito na seção 5.B.4 (parte experimental): Foi preparado um lote grande ( $\approx 1$  kg) da madeira precursora e da celulignina de 1/2 hora pirolisada à temperatura de  $380^{\circ}\text{C}$ . Então, estes carvões, em amostra de cerca de 8 g, foram submetidos ao processo de ativação com vapor de água na temperatura de  $850^{\circ}\text{C}$ . A primeira bateria de medidas visou encontrar o fluxo de nitrogênio de arraste mais adequado para executarmos as medidas de ativação. Nesta primeira bateria o fluxo de nitrogênio foi variado no intervalo de 0,3 a  $11,5\text{ cm}^3/\text{s}$ . Os resultados destas reações estão apresentados na figura 6.17. As demais condições mantidas fixas nesta bateria foram: Temperatura do forno =  $850^{\circ}\text{C}$ , Temperatura do balão de vaporização =  $85^{\circ}\text{C}$  e Tempo de ativação = 60 minutos. Foi adotado então o valor de  $3,91\text{ cm}^3/\text{s}$  (60 na escala arbitrária do fluxometro), que para um tempo de 60 minutos produz um burn-off de 55,1%, um valor situado na faixa 50 a 60% bastante citada na literatura para ativação em materiais lignino-celulósicos.

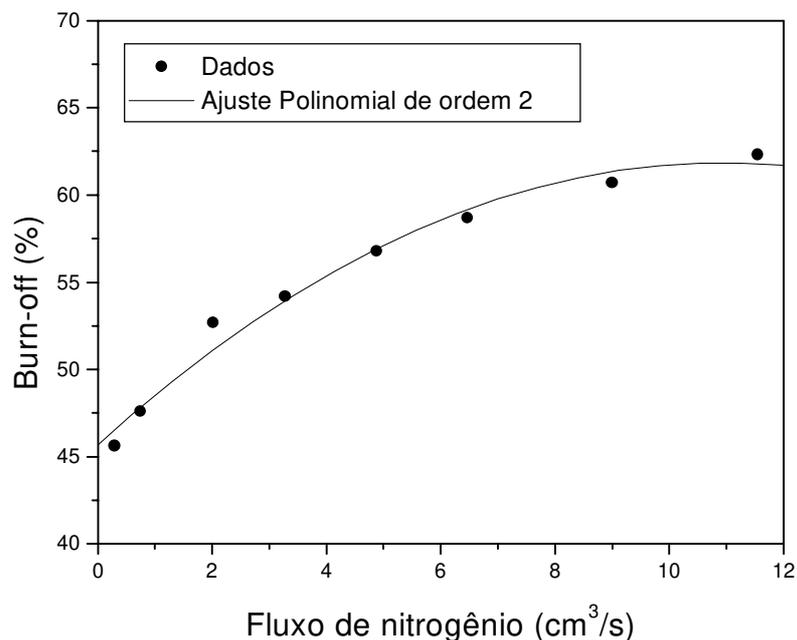


Figura 6.17 – Curva de ativação com vapor de água da celulignina 1/2 hora em função do fluxo de nitrogênio carreador.

Numa segunda bateria de medidas, foi executada a ativação da celulignina 1/2 hora e da madeira variando o tempo de ativação. As demais condições das medidas foram: Temperatura do forno = 850°C, Temperatura do balão de vaporização = 85°C e Fluxo de nitrogênio carreador = 3,91 cm<sup>3</sup>/s. Os resultados desta bateria de ativação estão mostrados na figura 6.18.

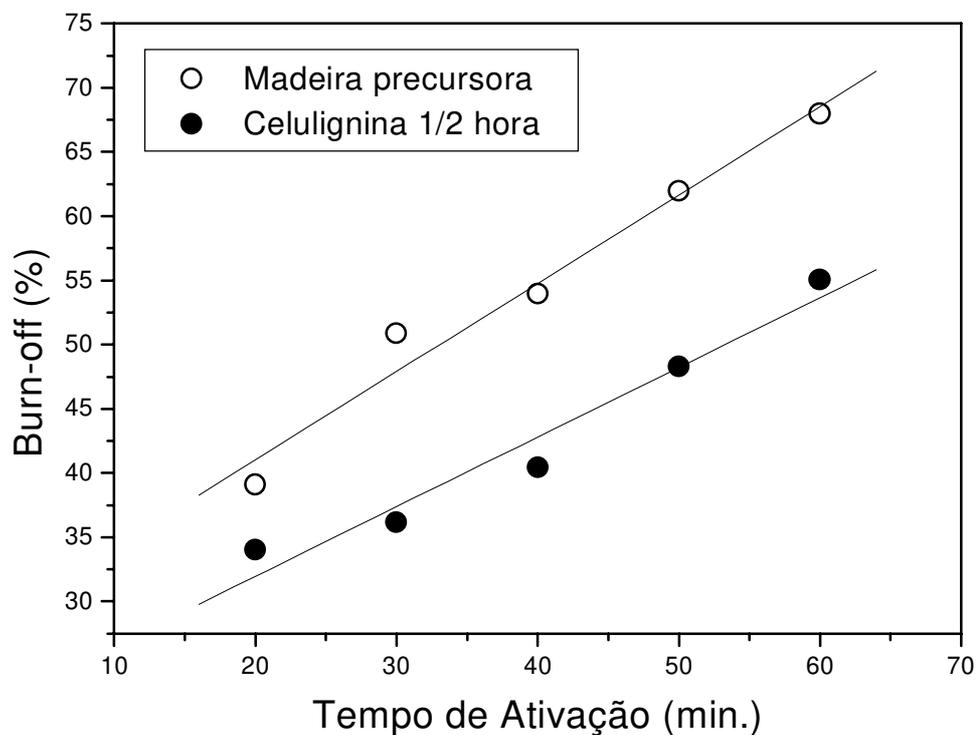


Figura 6.18 – Grau de “Queima” (Burn-off) da madeira e da celulignina e função do tempo

Os resultados das medidas de área superficial medida por BET, densidade cristalina, raio e volume de microporo e Número de Iodo das amostras ativadas anteriormente mencionadas, estão mostrados na tabela 6.6 e figura 6.19. A área superficial específica e o número de iodo do carvão ativado a partir da madeira e da celulignina foram relativamente próximos. Este resultado está de acordo com as análises anteriores de que a superfície precursora da madeira (0,46 m<sup>2</sup>/g) e da celulignina (0,76 m<sup>2</sup>/g) são muito próximos.

Tabela 6.6 - Medidas BET e NI da madeira e da celulignina ativadas a 850 °C – vapor.

Amostras	Número da amostra	Densidade Cristalina <sup>(1)</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	Área Específica <sup>(2)</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Raio do Microporo <sup>(2)</sup> (nm)	Volume do Microporo <sup>(2)</sup> (×10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /g)	NI
Madeira						
Tempo de ativação (min.)						
20	66A	1,619	592	1,001	0,296	784
30	64A	0,934	661	1,014	0,337	953
40	63B	1,013	831	1,010	0,420	1034
50	62A	0,962	912	1,003	0,458	1081
60	61A	0,981	921	1,000	0,461	1188
Celulignina						
0,5h						
Tempo de ativação (min.)						
20	56A	1,217	580	1,000	0,290	823
30	54A	1,362	621	1,002	0,311	843
40	53B	0,989	764	1,002	0,283	1002
50	52A	1,067	854	1,004	0,424	1131
60	51A	1,124	1.139	0,995	0,567	1266

(1) Picnometria de Hélio; Equip. Utilizado: Ultrapicnômetro – Modelo: 1000 da Quantachrome – Versão: 1.62

(2) BET – Adsorção de N<sub>2</sub>; Equip. Utilizado: Adsorômetro – Modelo: Nova da Quantachrome – Versão: 3.70

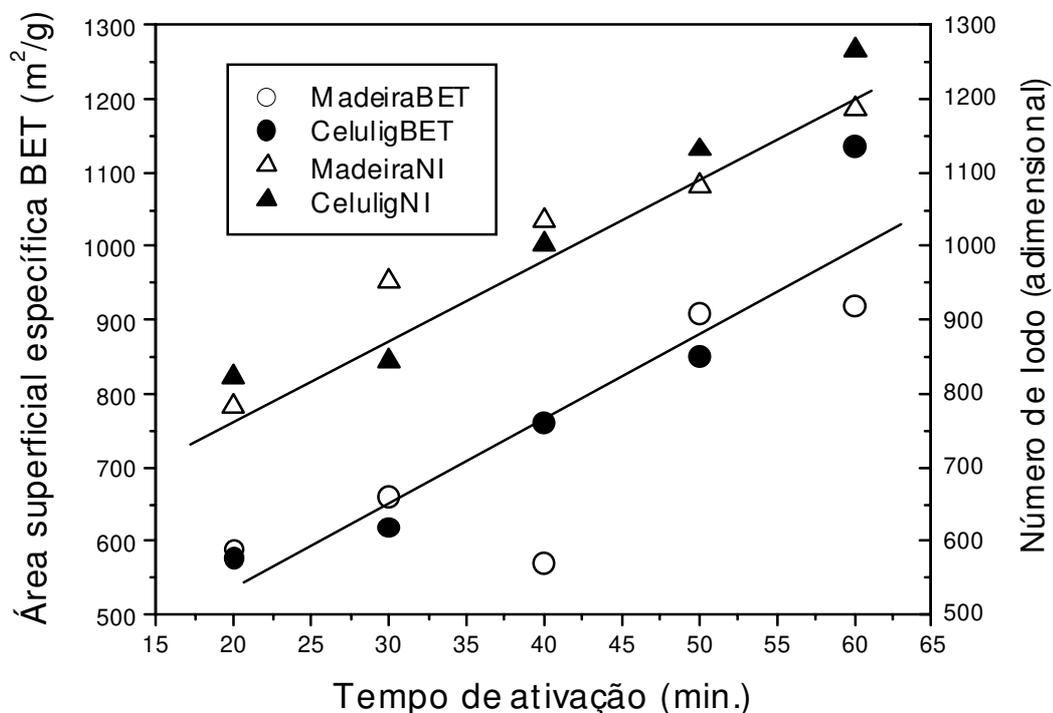


Figura 6.19 – Área superficial específica e Número de Iodo em função do tempo de ativação para madeira e celulignina

### **6.B.4 – DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPORES (DQV) EM CARVÕES ATIVADOS DE CELULIGNINA**

Para os experimentos de bloqueamento de CA foi preparado um grande lote de CA de celulignina ½ h. A celulignina ativada foi produzida no reator descrito na secção 5.B.4, adotando um porta amostra que comporta cerca de 20g de material precursor. Ao todo foram executadas 16 reações com burn-off médio de 41,8%, totalizando uma produção de carvão ativado de celulignina de 186g. Estas reações foram executadas com tempo de reação de 40 minutos na mesma condição descrita na secção 6.3 (exceto pelo porta amostra que passou de 8g para 20g). Pelos dados apresentados na figura 6.18, esperávamos ter neste lote um NI da ordem de 950, porém, pela mudança para um porta amostra maior, obtivemos um NI médio deste lote de amostras igual a 592. O motivo deve-se, provavelmente, a pequena escassez de gás oxidante em relação às medidas executadas no porta amostra de 8g mencionadas na secção 6.3. O lote de 186g foi homogeneizado e utilizado para os experimentos de bloqueamento.

A tabela 6.7 apresenta os valores dos parâmetros utilizados nestes experimentos. Na tabela 6.8 e figura 6.20 são apresentados os resultados da deposição de coque por Deposição Química de Vapores (DQV) em amostras de celulignina ativada. O Número de Iodo no bloqueamento com Cis-2-buteno foi decrescente com o aumento do tempo como era esperado. Por ser um gás, o fluxo de massa é pequeno e controlável. O bloqueamento com furfural foi rápido até 10 minutos e depois passou a ativar novamente o carvão. O bloqueamento rápido é devido a ser vapor e portanto apresentar fluxo de massa maior que o gás Cis-2-buteno. Taxa de bloqueamento cinco vezes maior para o furfural, resultará em maiores produções industriais para o mesmo equipamento. A reativação pode ser devido ao fato do furfural ser altamente oxigenado quimicamente. Nos desenvolvimentos seguintes será utilizado o álcool furfúrico (mais hidrogenado) visando facilitar o controle do bloqueamento.

Tabela 6.7 - Parâmetros utilizados nos experimentos de bloqueamento de CA.

Técnica de bloqueamento	Temperatura do forno rotativo (°C)	Fluxo de nitrogênio carreador (cm <sup>3</sup> /s)	Fluxo de Cis-2-buteno (cm <sup>3</sup> /s)
Cis-2-buteno	850	3,92	0,30
Técnica de bloqueamento	Temperatura do forno rotativo (°C)	Fluxo de nitrogênio carreador (cm <sup>3</sup> /s)	Temperatura do banho de furfural (°C)
Furfural	850	2,01	150

Tabela 6.8 - Medidas BET e NI da celulignina bloqueadas

Amostras	Número da amostra	Densidade Cristalina <sup>(1)</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	Área Específica <sup>(2)</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Raio do Microporo <sup>(2)</sup> (nm)	Volume do Microporo <sup>(2)</sup> (×10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /g)	NI
Carvão ativado precursor	P40	1,8624	695	1,132	0,393	592
Cis-2- buteno - Tempo de bloqueamento (min.)						
10	71	1,816	145	1,340	0,098	363
20	72	1,564	14	2,219	0,016	335
30	73	1,526	14	4,465	0,032	252
40	74	1,355	10	4,762	0,023	231
50	75	1,355	4	5,694	0,011	184
60	76	1,241	4	6,506	0,011	160
Furfural - Tempo de bloqueamento (min.)						
10	81	1,787	44	1,784	0,039	184
20	82	1,597	30	2,446	0,037	297
30	83	1,585	9	3,915	0,019	322
40	84	1,417	15	4,973	0,039	342
50	85	1,429	4	4,810	0,011	304
60	86	1,403	22	4,724	0,052	300

(1) Picnometria de Hélio; Equip. Utilizado: Ultrapicnômetro – Modelo: 1000 da Quantachrome – Versão: 1.62

(2) BET – Adsorção de N<sub>2</sub>; Equip. Utilizado: Adsorçãometro – Modelo: Nova da Quantachrome – Versão: 3.70

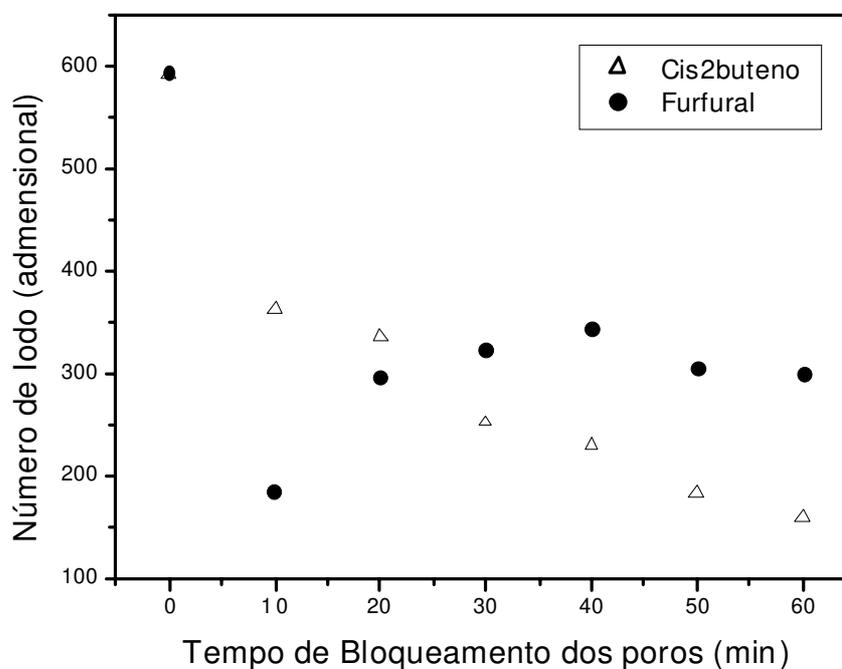


Figura 6.20 – Bloqueamento dos poros de celulignina ativada com Cis-2-buteno e furfural.

### 6.B.5 - ADSORÇÃO DINÂMICA

Foram preparadas 2 amostras de acordo a técnica de DQV com Cis-2-buteno, e, juntamente com a PMC comercial produzida pela Bergbaun Forshung (PMC BF) destinada a separação do N<sub>2</sub> a partir do ar atmosférico, uma amostra de carvão ativado de celulignina, uma amostra de carvão ativado da madeira precursora e uma amostra de carvão ativado de casca de Coco, foram feitas as medidas de adsorção dinâmica com o aparelho especialmente desenvolvido para este propósito descrito na secção 5.B.5. As medidas foram executadas com os gases N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Para cálculo da massa gasosa adsorvida, foi adotado a fórmula do virial de Hirschfelder descrita nesta mesma secção.

Na tabela 6.9 apresenta as condições de preparação (ativação, bloqueamento e reativação quando houver) das 6 amostras acima citadas e resultados das medidas de área superficial medida por BET, densidade cristalina, raio e volume de microporo e Número de Iodo destas amostras. Na figura 6.21(a-f) são mostrados os resultados da adsorção dinâmica das amostras acima citadas.

Tabela 6.9 – Medidas BET e NI das amostras preparadas para medida de adsorção dinâmica

Amostras			Número da amostra	Densidade Cristalina (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>(1)</sup>	Área Específica (m <sup>2</sup> /g) <sup>(2)</sup>	Raio do Microporo (nm) <sup>(2)</sup>	Volume do Microporo <sup>(2)</sup> (×10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /g)	NI
PMC BF			301	1,934	0,98	0,922	0,486	64
Carvão ativado casca de coco (40 min. de ativação)			95	1,311	570	2,185	0,312	947
Carvão ativado madeira (40 min de ativação)			96	1,709	640	2,511	0,402	1000
Carvão de Celulignina								
Tempo de ativação (min.)	Tempo de bloqueamento (horas)	Tempo de reativação (min.)						
40	0	0						
40	2,5	0						
40	2,5	10	P40	1,8624	695	2,264	0,393	592
40	2,5	0	93	1,146	4,07	8,673	0,009	211
40	2,5	10	97	1,709	7,45	8,226	0,015	320

(1) Picnometria de Hélio; Equip. Utilizado: Ultrapicnômetro – Modelo: 1000 da Quantachrome – Versão: 1.62

(2) BET – Adsorção de N<sub>2</sub>; Equip. Utilizado: Adsorômetro – Modelo: Nova da Quantachrome – Versão: 3.70

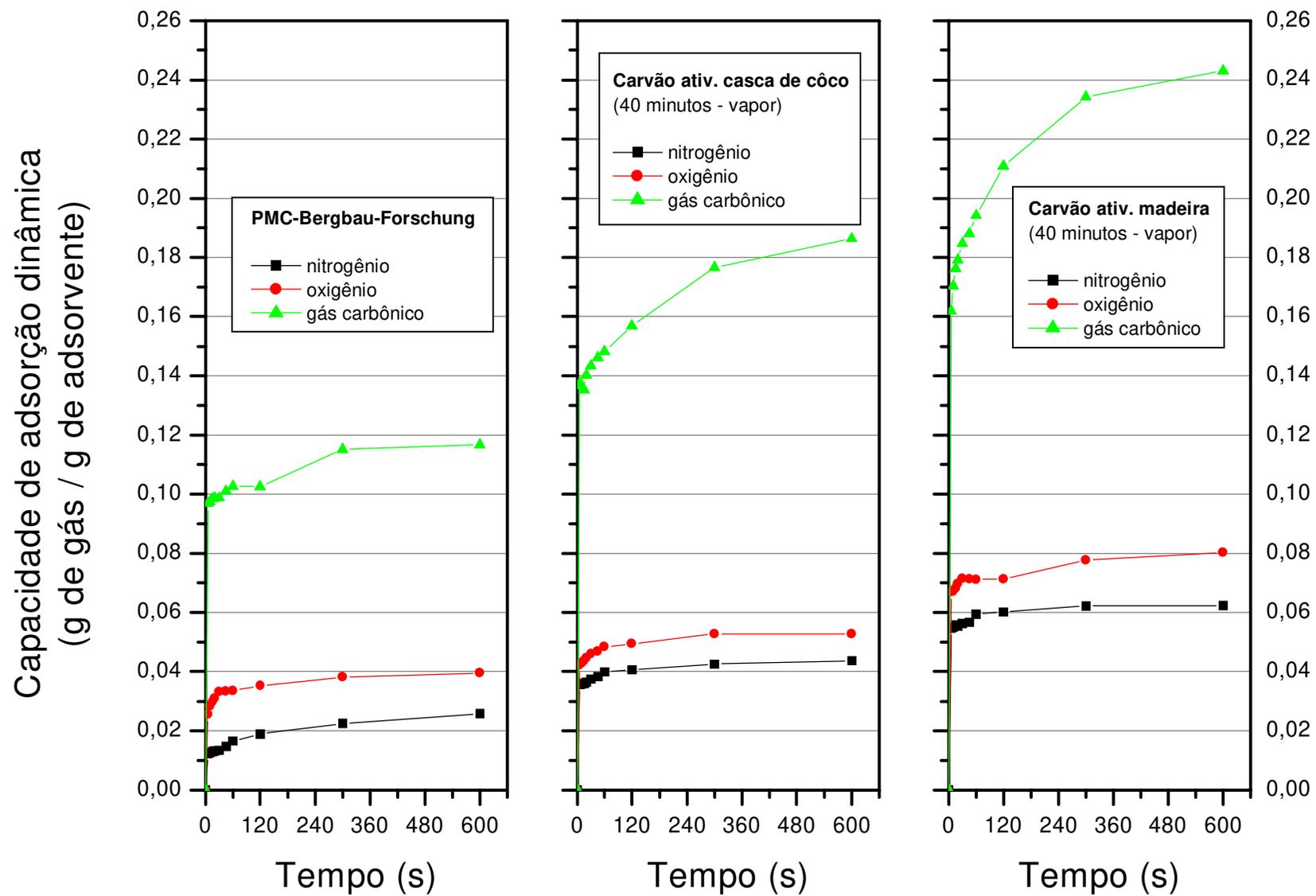


Figura 6.21(a) – Curvas de Adsorção Dinâmica PMC-BF, CA-COCO, CA-MD - escalas(0 a 0,26 X 0 a 600)

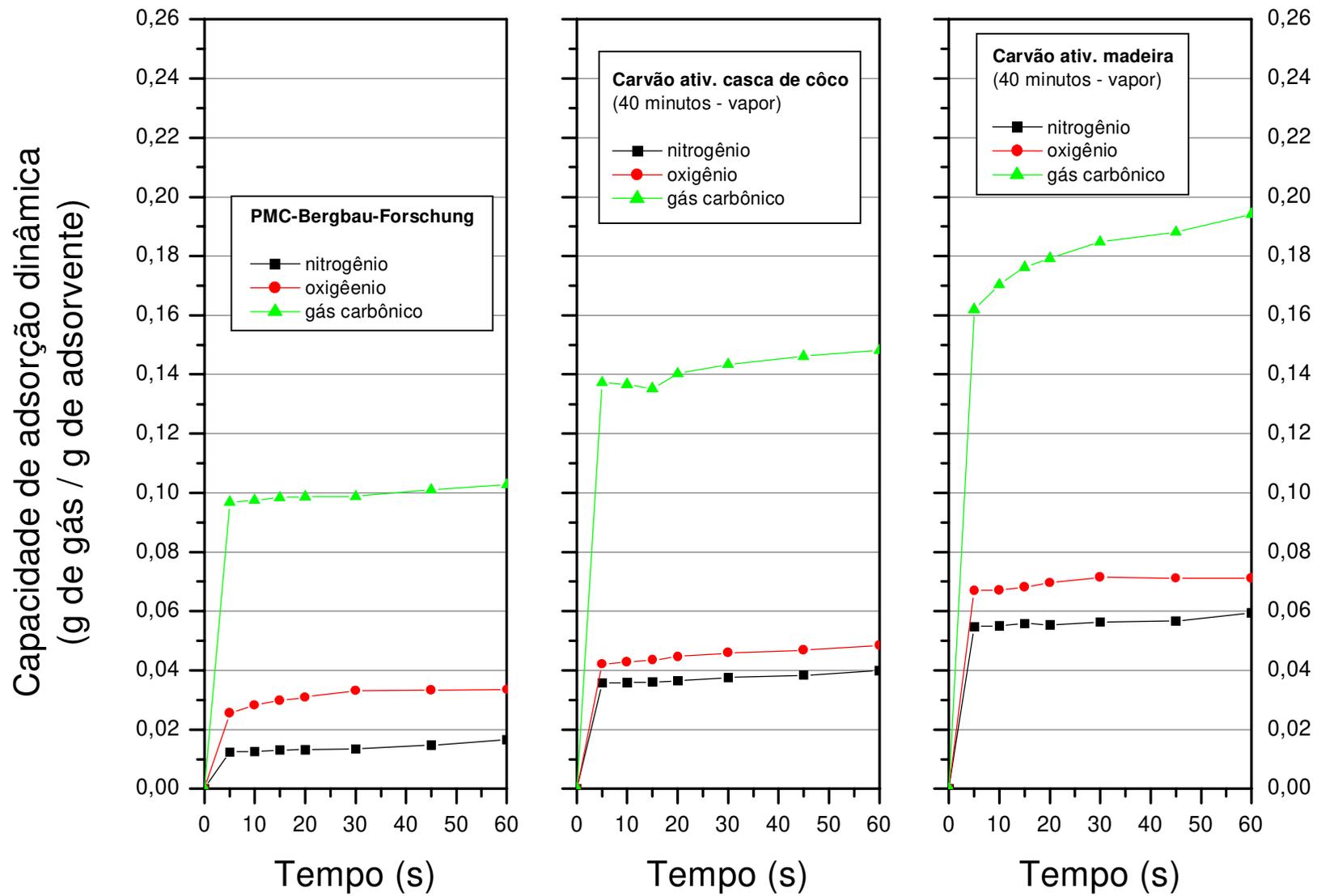


Figura 6.21(b) – Curvas de Adsorção Dinâmica PMC-BF, CA-COCO, CA-MD - escalas(0 a 0,26 X 0 a 60)

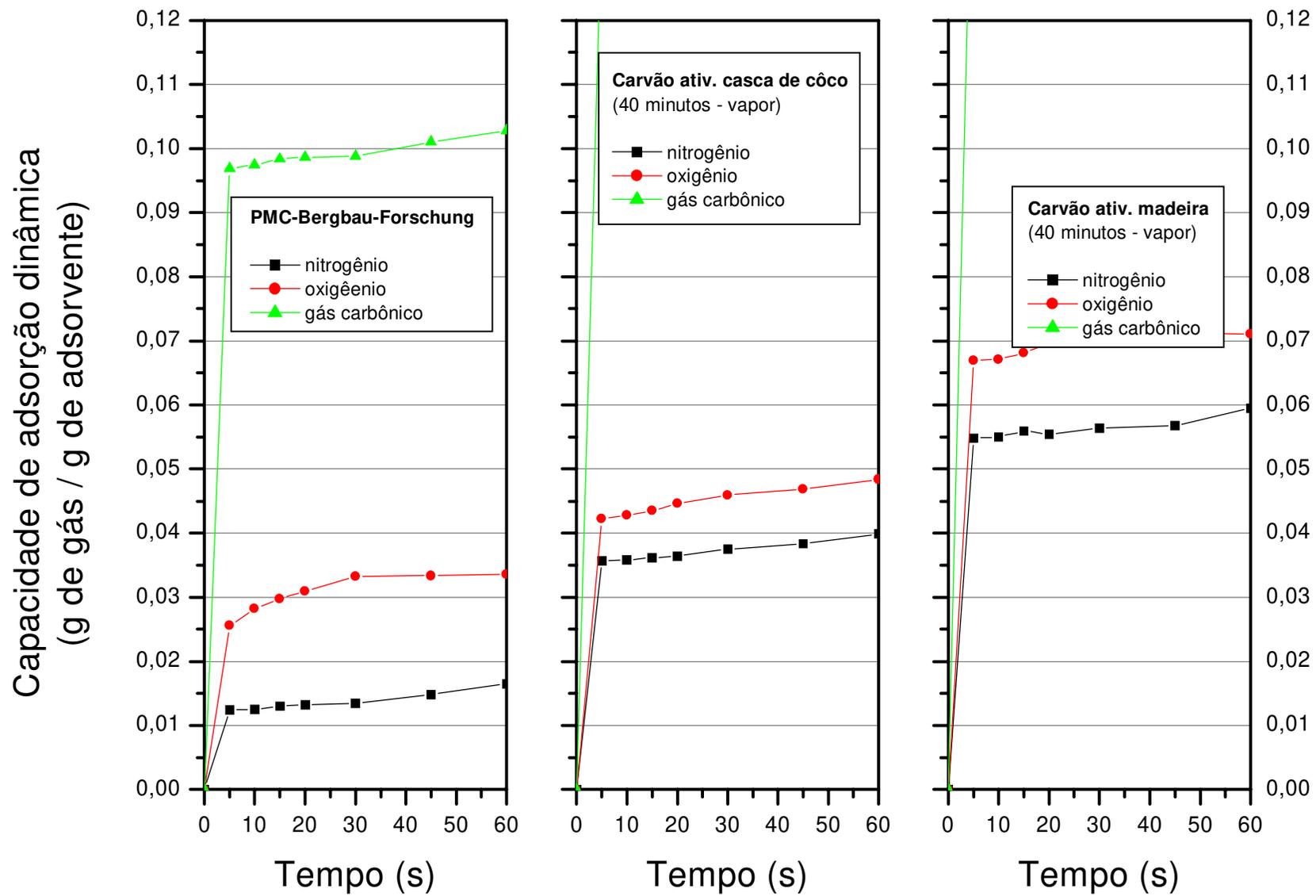


Figura 6.21(c) – Curvas de Adsorção Dinâmica PMC-BF, CA-COCO, CA-MD - escalas(0 a 0,12 X 0 a 60)

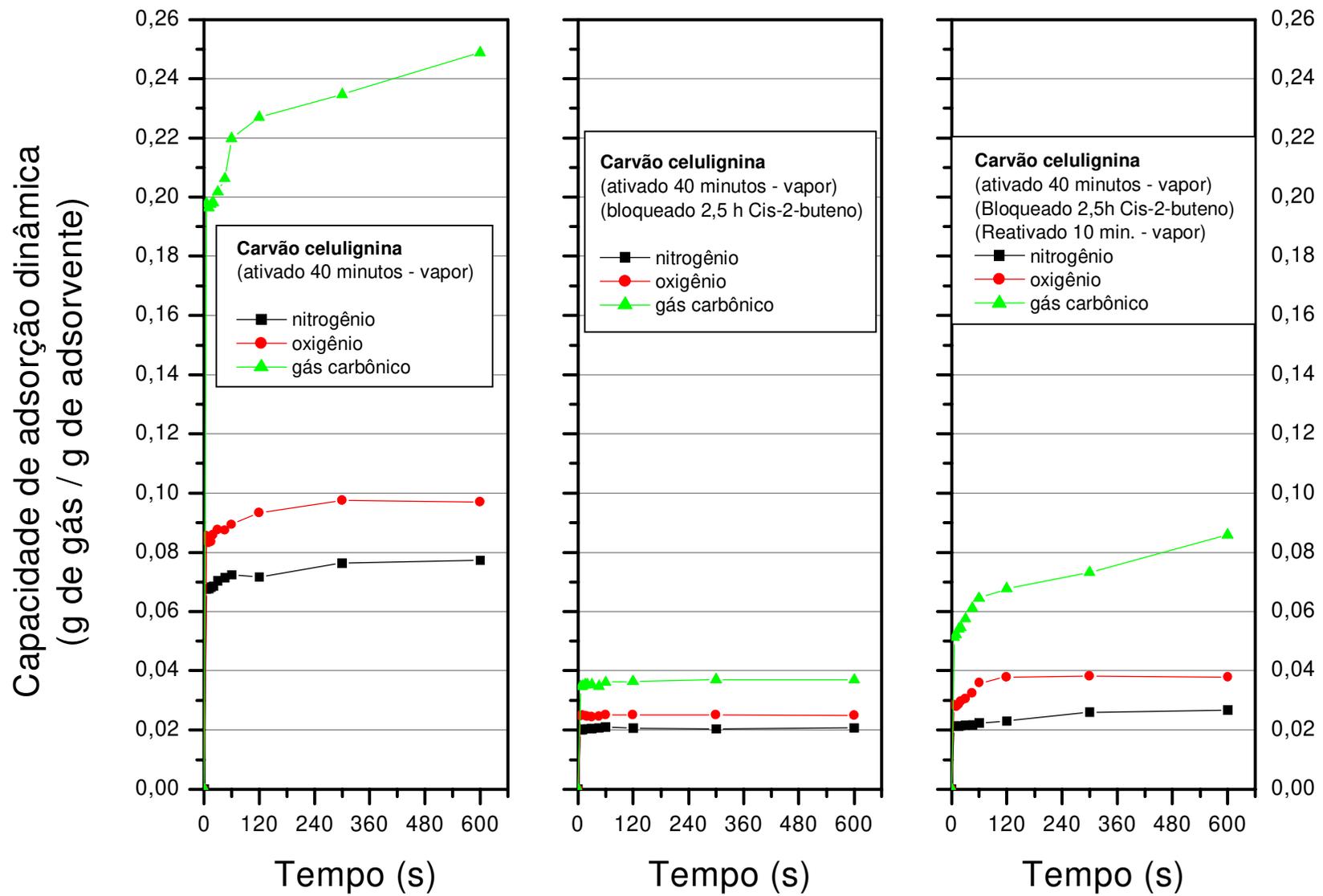


Figura 6.21(d) – Curvas de Adsorção Dinâmica CA-CL ativ40min, CA-CL ativ40min bloq2,5h, PMC-CL ativ40min bloq2,5h reat10min

escalas(0 a 0,26 X 0 a 600)

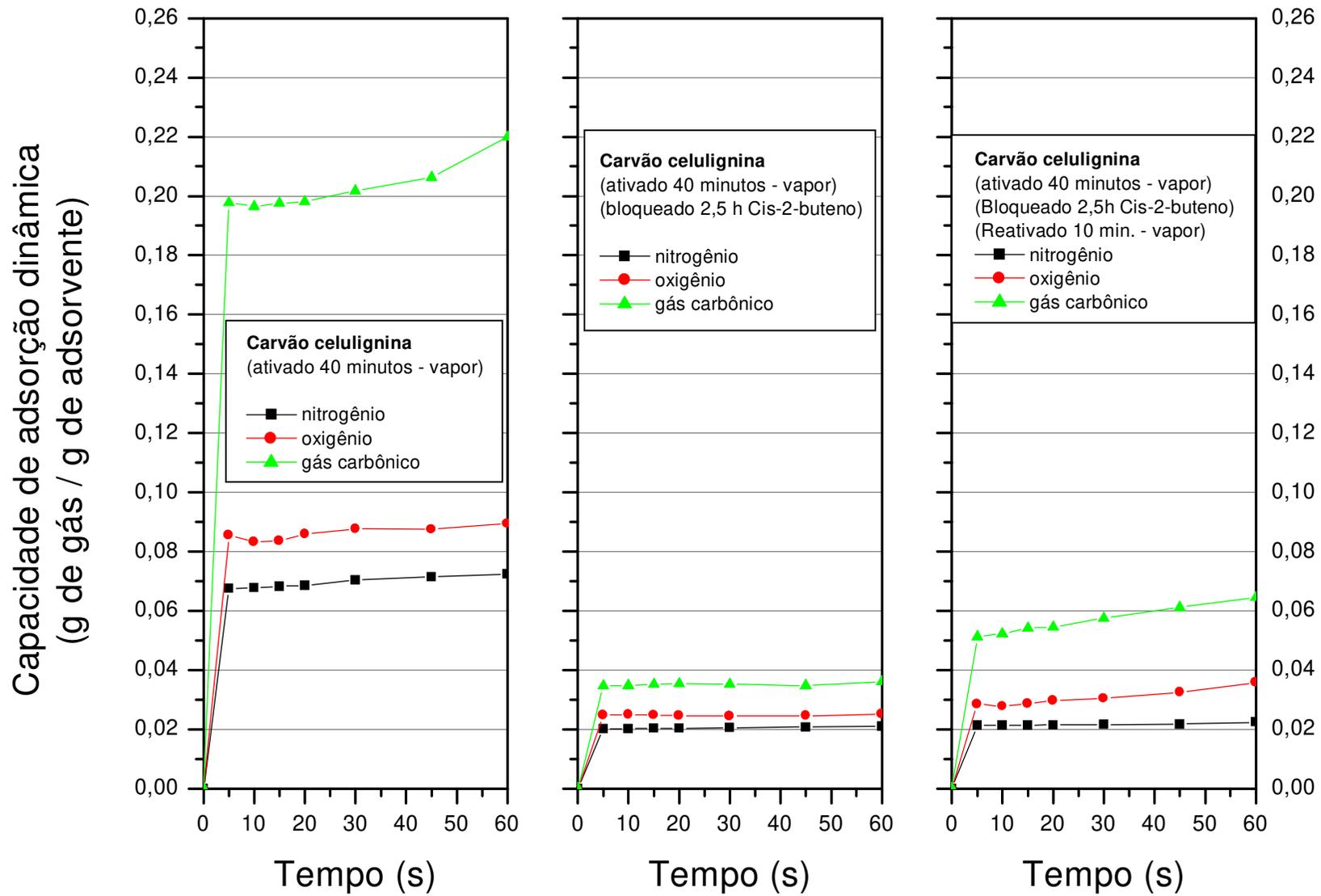


Figura 6.21(e) – Curvas de Adsorção Dinâmica CA-CL ativ40min, CA-CL ativ40min bloq2,5h, PMC-CL ativ40min bloq2,5h reat10min

escalas(0 a 0,26 X 0 a 60)

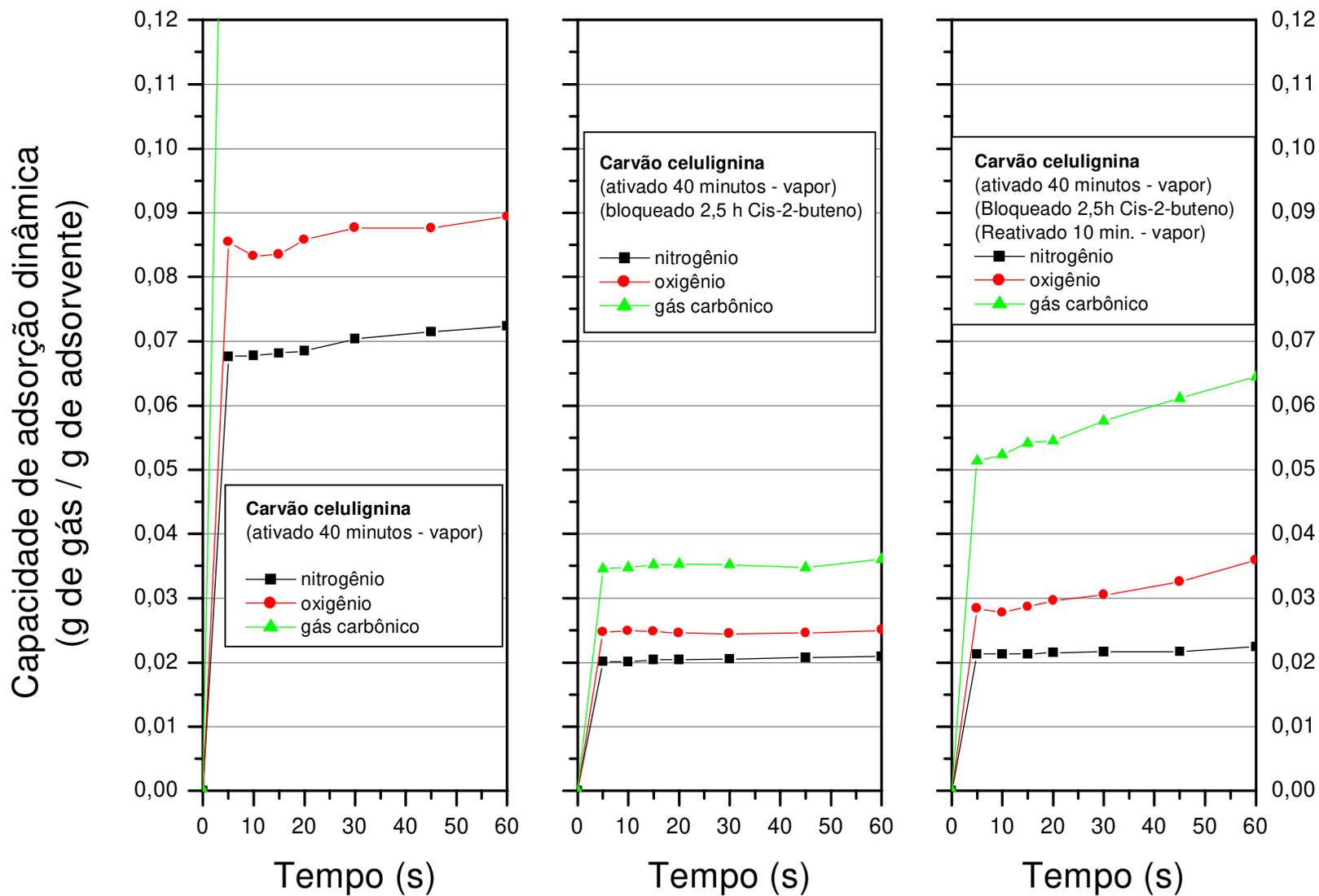


Figura 6.21(f) – Curvas de Adsorção Dinâmica CA-CL ativ40min, CA-CL ativ40min bloq2,5h, PMC-CL ativ40min bloq2,5h reat10min  
 escalas(0 a 0,12 X 0 a 60)

### 6.B.5.A – MEMORIAL DE CÁLCULO DA SEPARAÇÃO DO N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DO AR ATRAVÉS DE UM PSA OPERANDO COM PMC-BF, CA-CL, PMC-CL E CA-coco

Para avaliar o significado dos resultados de ativação e bloqueamento de poros do CA de Celulignina é feita a seguir uma análise do desempenho do PSA construído no IFGW – UNICAMP (apêndice I) no processo de separação da mistura N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> do ar atmosférico operando com os carvões PMC-BF, CA-CL, PMC-CL e CA-coco.

a) Dados operacionais do PSA:

Ar atmosférico: 78,09% de N<sub>2</sub>, 20,95% de O<sub>2</sub> e 0,96 de Ar (em massa);

V = Volume do tanque do PSA = 0,108 m<sup>3</sup>;

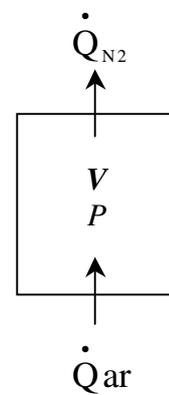
P = Pressão de Operação do PSA = 7,5 bar;

$\dot{Q}_{ar}$  = Vazão do Ar comprimido no PSA = 33,6 Nm<sup>3</sup>/h;

$$\rho_{ar}^{CNTP} = 1,293 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{Tempo de adsorção} = t_{ad} = \frac{57s}{3600s} = 0,0158h ;$$

$$\text{Tempo de desorção} = t_{des} = \frac{3s}{3600s} = 0,0008h$$



Na tabela 6.10 é a mostrado a quantidade máxima de carvão que pode ser colocada no PSA.

Tabela 6.10 - Massa de carvão contida do leito do PSA construído no IFGW.			
Carvão	Sigla	Densidade Aparente (kg/m <sup>3</sup> )	Quantidade de Carvão no Tanque do PSA (kg)
Peneira Molecular Bergbau Forschung	PMC-BF	678	$M_{PMC-BF} = 678 \times 0,108 = 73,22 \text{ kg}$
Carvão ativado celulignina (40 minutos.)	CA-CL	269	$M_{CA-CL} = 269 \times 0,108 = 29,05 \text{ kg}$
Carvão ativado celulig. (40 min.), bloqueado Cis-2-buteno (2,5h), reativado (10 min)	PMC-CL	312	$M_{PMC-CL} = 312 \times 0,108 = 33,70 \text{ kg}$
Carvão ativado coco (40 minutos x 850 °C)	CA-coco	520	$M_{CA-coco} = 520 \times 0,108 = 56,16 \text{ kg}$

b) Na tabela 6.11 é apresentado o cálculo da massa disponível de O<sub>2</sub> ( $M_{O_2}^{disp}$ ) e de N<sub>2</sub> ( $M_{N_2}^{disp}$ ) no tanque do PSA no período de adsorção.

$$\dot{M}_{ar} = \rho_{ar}^{CNTP} \times \dot{Q}_{ar} = 1,293 \times 33,6 = 43,44 \text{ kg/h}$$

	Concentração no ar (%)	Massa disponível no período de ciclagem (kg)
Ar atmosférico		$M_{ar}^{disp} = \dot{M}_{ar} \times t_{ad} = 43,44 \times 0,0158 = 0,686$
oxigênio	$\chi_{O_2}^{ar} = 20,95\%$	$M_{O_2}^{disp} = \chi_{O_2}^{ar} \times M_{ar}^{disp} = 0,2095 \times 0,686 = 0,144$
nitrogênio	$\chi_{N_2}^{ar} = 78,09\%$	$M_{N_2}^{disp} = \chi_{N_2}^{ar} \times M_{ar}^{disp} = 0,7809 \times 0,686 = 0,537$

c) Cálculo das massas de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> adsorvidos em um leito contendo uma massa de carvão  $M_{carvão}$ . Definindo  $C_{Carvão}^{O_2}$  como a capacidade de adsorção do O<sub>2</sub> e  $C_{Carvão}^{N_2}$  como a capacidade de adsorção do N<sub>2</sub> pelos carvões, os valores adsorvidos são dadas pelas expressões:

$$M_{O_2}^{ads} = \frac{(C_{Carvão}^{O_2})^2 \times M_{Carvão}}{(C_{Carvão}^{N_2} + C_{Carvão}^{O_2})} \quad M_{N_2}^{ads} = \frac{(C_{Carvão}^{N_2})^2 \times M_{Carvão}}{(C_{Carvão}^{N_2} + C_{Carvão}^{O_2})}$$

onde as proporções  $\frac{C_{Carvão}^{O_2}}{(C_{Carvão}^{O_2} + C_{Carvão}^{N_2})}$  e  $\frac{C_{Carvão}^{N_2}}{(C_{Carvão}^{O_2} + C_{Carvão}^{N_2})}$  são uma consequência do fato de que um sítio ocupado por um gás não está disponível para o outro. Recorrendo aos dados experimentais apresentados na figura 6.21 (a-f) e considerando para  $C_{Carvão}^{O_2}$  e  $C_{Carvão}^{N_2}$  os valores medidos em  $t = 30$  segundos (apresentados na tabela 6.12), podemos calcular das massas de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> adsorvidos. Os resultados destes cálculos são apresentados na tabela 6.13.

Carvão	$C_{Carvão}^{O_2}$ (kg O <sub>2</sub> /kg carvão)		$C_{Carvão}^{N_2}$ (kg N <sub>2</sub> /kg carvão)		Varição Percentual $\frac{C_{Carvão}^{O_2} - C_{Carvão}^{N_2}}{(C_{Carvão}^{O_2} + C_{Carvão}^{N_2})/2}$
		Fig		Fig	
PMC-BF	0,0333	Fig 6.21c	0,0137	Fig. 6.21c	$\frac{0,0333 - 0,0137}{(0,0333 + 0,0137)/2} = 0,8340 = 83,40\%$
CA-CL	0,0875	Fig 6.21f	0,0705	Fig 6.21f	$\frac{0,0875 - 0,0705}{(0,0875 + 0,0705)/2} = 0,2152 = 21,52\%$
PMC-CL	0,0305	Fig 6.21f	0,0212	Fig 6.21f	$\frac{0,0305 - 0,0212}{(0,0305 + 0,0212)/2} = 0,3598 = 35,98\%$
CA-coco	0,0464	Fig 6.21c	0,0376	Fig 6.21c	$\frac{0,0464 - 0,0376}{(0,0464 + 0,0376)/2} = 0,2095 = 20,95\%$

Tabela 6.13 – Valores de $M_{O_2}^{ads}$ e $M_{N_2}^{ads}$ para os quatro carvões considerados						
Carvão	Massa de gás adsorvida (kg)		Balanço de massa (kg)		$\dot{Q}_{N_2}$ = Vazão de N <sub>2</sub> puro no topo do PSA (kg/h)	Conclusão
	$M_{O_2}^{ads}$	$M_{N_2}^{ads}$	Oxigênio	Nitrogênio		
			$O_2 = M_{O_2}^{disp} - M_{O_2}^{ads}$	$N_2 = M_{N_2}^{disp} - M_{N_2}^{ads}$	$\frac{\text{Massa de } N_2 \text{ (kg)}}{0,0158h + 0,0008h}$	
PMC-BF	$\frac{(0,0333)^2 \times 73,22}{(0,0137 + 0,0333)}$ 1,728	$\frac{(0,0137)^2 \times 73,22}{(0,0137 + 0,0333)}$ 0,292	0,144 – 1,728 = –1,584	0,536 – 0,292 = + 0,244	$\frac{0,244 \text{ kg}}{0,0158 h + 0,0008 h}$  = 14,7 kg / h	A totalidade do O <sub>2</sub> é adsorvida. Sobra 0,244 kg a cada 57 s como produção de N <sub>2</sub> puro no topo da coluna do PSA.
CA-CL	$\frac{(0,0875)^2 \times 29,05}{(0,0705 + 0,0875)}$ 1,407	$\frac{(0,0705)^2 \times 29,05}{(0,0705 + 0,0875)}$ 0,913	0,144 – 1,407 = –1,263	0,536 – 0,913 = –0,377	---	A totalidade do O <sub>2</sub> é adsorvida. A totalidade do N <sub>2</sub> é adsorvida e não há separação N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> .
PMC-CL	$\frac{(0,0305)^2 \times 33,70}{(0,0212 + 0,0305)}$ 0,606	$\frac{(0,0212)^2 \times 33,70}{(0,0212 + 0,0305)}$ 0,293	0,144 – 0,606 = –0,462	0,536 – 0,293 = + 0,243	$\frac{0,243 \text{ kg}}{0,0158 h + 0,0008 h}$  = 14,6 kg / h	A totalidade do O <sub>2</sub> é adsorvida. Sobra 0,243 kg a cada 57 s como produção de N <sub>2</sub> puro no topo da coluna do PSA.
CA-coco	$\frac{(0,0464)^2 \times 56,16}{(0,0376 + 0,0464)}$ 1,439	$\frac{(0,0376)^2 \times 56,16}{(0,0376 + 0,0464)}$ 0,945	0,144 – 1,439 = –1,295	0,536 – 0,945 = –0,409	---	A totalidade do O <sub>2</sub> é adsorvida. A totalidade do N <sub>2</sub> é adsorvida e não há separação N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> .

Comentários:

1. A capacidade de produção do liquefator do IFGW – Unicamp com o PSA com as mesmas características acima tem uma produção de 13,70 kg/h. A proximidade dos cálculos de produção do PSA a partir resultados experimentais obtidos na presente tese com os resultados práticos de um PSA Industrial legitima toda a tecnologia aqui desenvolvida. O motivo pelo qual a vazão de  $N_2$  para o PMC-CL deu o mesmo valor que o PMC-BF é decorrente dos valores similares de  $M_{N_2}^{ad}$ . Embora os valores de  $C_{PMC-CL}^{O_2}$  e  $C_{PMC-CL}^{N_2}$  para PMC-CL sejam maiores que os respectivos valores para o PMC-BF as proporções no cálculo de  $M_{N_2}^{ad}$  mantém-se ainda menores que o  $M_{N_2}^{disp}$ . Isto mostra a importância de se bloquear o volume morto (macro e mesoporo). Ressaltamos que estes primeiros resultados foram obtidos a partir de um CA-CL com apenas 695  $m^2/g$  de superfície de microporos. A otimização a partir de CA-CL de 1000 a 1100  $m^2/g$  deverá melhorar ainda os resultados.

2. Enriquecimento do  $O_2$  do ar.

$$\frac{M_{O_2}^{disp}}{M_{ar}^{disp} - N_2} = \frac{0,144}{0,687 - 0,243} = 0,3243 = 32,43\% O_2$$

Este teor de  $O_2$  no ar já é o suficiente para gerar um plasma de 3000 K para MHD – Geração de energia por Magnetohidrodinâmica através da queima da celulignina com ar enriquecido (>30% de  $O_2$ ) e preaquecido a 1000 K em trocador de calor metálico.

As conclusões finais são:

- Para ser um PMC é necessário que o termo  $N_2 = M_{N_2}^{disp} - M_{N_2}^{ad}$  seja  $> 0$  exigindo que o volume morto (macro e mesoporos) seja pequeno.
- Para se ter um PMC não basta a adsorção seletiva dos microporos entre  $N_2/O_2$  ou  $N_2/CO_2$ . É necessário que o valor absoluto da adsorção (eixo vertical) do  $N_2$  seja próximo de zero. Mesmo que se perca em valor absoluto na adsorção de  $O_2$  ou  $CO_2$  consegue-se um PMC desde que o valor absoluto da adsorção do  $N_2$  seja próximo de zero.
- Os conceitos acima mostram a importância do bloqueamento, que além de visar a calibração dos microporos na reativação, objetiva reduzir o volume morto dos macros e mesoporos.

### 6.B.5.B – MEMORIAL DE CÁLCULO DO ENRIQUECIMENTO DO CO<sub>2</sub> DOS GASES DE COMBUSTÃO ATRAVÉS DE UM PSA OPERANDO COM CA-CL E PMC-CL.

a) Dados operacionais do PSA: Serão adotados os mesmos valores apresentados na seção 6.B.5.A, porém, agora operando na separação da mistura CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> proveniente da combustão estequiométrica da celulignina. Serão considerados aqui somente os carvões CA-CL e PMC-CL:

Composição do Gás de Combustão de Celulignina:

$$N_2 = 62,44\%; \quad CO_2 = 33,41\%; \quad H_2O = 4,15\%.$$

Como o vapor de água é retirado por condensação, as porcentagens de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> no gás seco são:

$$N_2 = 65,14\%; \quad CO_2 = 34,86 \quad \rho_{GC} = 1,285 \text{ kg/m}^3$$

$$\dot{Q}_{GC} = \text{Vazão de gás de combustão no PSA} = 33,6 \text{ Mm}^3/\text{h}$$

b) Na tabela 6.14 é apresentado o cálculo da massa disponível de CO<sub>2</sub> ( $M_{CO_2}^{disp}$ ) e de N<sub>2</sub> ( $M_{N_2}^{disp}$ )

$$\text{no tanque do PSA no período de adsorção.} \quad \dot{M}_{GC} = \rho_{GC} \times \dot{Q}_{GC} = 1,285 \times 33,6 = 43,18 \text{ kg/h}$$

Tabela 6.14 - Massa disponível de CO <sub>2</sub> e de N <sub>2</sub> no tanque do PSA no período de adsorção		
	Concentração do Componente no Gás de Combustão (%)	Massa disponível no período de ciclagem (kg)
Gás de combustão		$M_{GC}^{disp} = \dot{M}_{GC} \times t_{ad} = 43,18 \times 0,0158 = 0,682$
Gás carbônico	$\chi_{CO_2}^{GC} = 34,86\%$	$M_{CO_2}^{disp} = \chi_{CO_2}^{GC} \times M_{GC}^{disp} = 0,3486 \times 0,682 = 0,238$
Nitrogênio	$\chi_{N_2}^{GC} = 65,14\%$	$M_{N_2}^{disp} = \chi_{N_2}^{GC} \times M_{GC}^{disp} = 0,6514 \times 0,682 = 0,444$

c) Cálculo das massas de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> adsorvidos em um leito contendo uma massa de carvão  $M_{carvão}$ . Definindo  $C_{Carvão}^{CO_2}$  como a capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> e  $C_{Carvão}^{N_2}$  como a capacidade de adsorção do N<sub>2</sub> pelos carvões, os valores adsorvidos são dadas pelas expressões:

$$M_{CO_2}^{ads} = \frac{(C_{Carvão}^{CO_2})^2 \times M_{Carvão}}{(C_{Carvão}^{N_2} + C_{Carvão}^{CO_2})} \quad M_{N_2}^{ads} = \frac{(C_{Carvão}^{N_2})^2 \times M_{Carvão}}{(C_{Carvão}^{N_2} + C_{Carvão}^{CO_2})}$$

onde as proporções  $\frac{C_{Carvão}^{CO_2}}{(C_{Carvão}^{CO_2} + C_{Carvão}^{N_2})}$  e  $\frac{C_{Carvão}^{N_2}}{(C_{Carvão}^{CO_2} + C_{Carvão}^{N_2})}$  são uma consequência do fato de que um

sítio ocupado por um gás não está disponível para o outro. Recorrendo aos dados experimentais apresentados na figura 6.21 (a-f) e considerando para  $C_{Carvão}^{CO_2}$  e  $C_{Carvão}^{N_2}$  os valores medidos em t = 30 segundos (apresentados na tabela 6.15), podemos calcular das massas de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> adsorvidos (tabela 6.16).

Tabela 6.15 – Valores de $C_{Carvão}^{CO_2}$ e $C_{Carvão}^{N_2}$ medidos em t = 30 segundos					
Carvão	$C_{Carvão}^{CO_2}$ (kg CO <sub>2</sub> /kg carvão)		$C_{Carvão}^{N_2}$ (kg N <sub>2</sub> /kg carvão)		Variação Percentual $\frac{C_{Carvão}^{CO_2} - C_{Carvão}^{N_2}}{(C_{Carvão}^{CO_2} + C_{Carvão}^{N_2})/2}$
	CA-CL	0,2015	Fig 6.21e	0,0705	
PMC-CL	0,0577	Fig 6.21f	0,0212	Fig 6.21f	$\frac{0,0575 - 0,0212}{(0,0577 + 0,0212)/2} = 0,9202 = 92,02\%$

Tabela 6.16 – Valores de $M_{CO_2}^{ads}$ e $M_{N_2}^{ads}$ para os dois carvões considerados						
Carvão	Massa de gás adsorvida (kg)		Balanço de massa (kg)		$\dot{Q}_{N_2}$ = Vazão de N <sub>2</sub> puro no topo do PSA (kg/h)	Conclusão
	$M_{CO_2}^{ads}$	$M_{N_2}^{ads}$	Gás carbônico	Nitrogênio		
			$CO_2 = M_{CO_2}^{disp} - M_{CO_2}^{ads}$	$N_2 = M_{N_2}^{disp} - M_{N_2}^{ads}$	$\frac{Massa\ de\ N_2\ (kg)}{0,0158h + 0,0008h}$	
CA-CL	$\frac{(0,2015)^2 \times 29,05}{(0,0705 + 0,2015)} = 4,336$	$\frac{(0,0705)^2 \times 29,05}{(0,0705 + 0,2015)} = 0,531$	0,238 – 4,336 = – 4,098	0,444 – 0,531 = – 0,087	---	A totalidade do CO <sub>2</sub> é adsorvida. A totalidade do N <sub>2</sub> é adsorvida e não há separação N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> .
PMC-CL	$\frac{(0,0577)^2 \times 33,70}{(0,0212 + 0,0577)} = 1,422$	$\frac{(0,0212)^2 \times 33,70}{(0,0212 + 0,0577)} = 0,192$	0,238 – 1,422 = – 1,184	0,444 – 0,192 = + 0,252	$\frac{0,252\ kg}{0,0158\ h + 0,0008\ h} = 15,18\ kg / h$	A totalidade do CO <sub>2</sub> é adsorvida. Sobra 0,252 kg a cada 57 s como produção de N <sub>2</sub> puro no topo da coluna do PSA.

Enriquecimento do CO<sub>2</sub> no Gás de Combustão no PSA (PMC – CL):

$$\frac{M_{CO_2}^{disp}}{M_{GC}^{disp} - N_2} = \frac{0,238}{0,682 - 0,252} = 0,5535 = 55,35\%CO_2$$

Composição N<sub>2</sub> = 100% - 55,35% = 44,65%

Conclusão: Como todo o CO<sub>2</sub> foi adsorvido com folga neste período de 57 segundos, deve-se neste caso operar o PSA com menor intervalo de tempo e conseqüentemente maior produção percentual de N<sub>2</sub> no topo do PSA. O ajuste do tempo de adsorção permite alcançar altos níveis de concentração de CO<sub>2</sub> e tornar econômico comprimir, liquefazer e purificar o CO<sub>2</sub> para comercialização (engarrafamento de água e de refrigerante, tratamento de esgoto, produção de pigmento CCC – Carbonato de Cálcio Cristalino por processo hidrotérmico, etc).

#### **6.B.6 – CARACTERIZAÇÃO DO ALCATRÃO VEGETAL DA PIRÓLISE DE CELULIGNINA E MADEIRA**

Os dados de condições de pirólise e produção de óleo da madeira precursora e da celulignina já foram apresentados na secção 6.2. A seguir são apresentados na tabela 6.17 os resultados da análise feitos pela técnica Cromatografia Gasosa associada a Espectroscopia de Massa ou “Gas Chromatograph Mass Spectroscopy” (GC/MS) do óleo produzido pela celulignina ½ hora e pela madeira. Esta análise foi feita na Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP. O equipamento GC/MS utilizado foi HP 5890 série II. A técnica de análise foi preparar soluções das amostras a 4% em metanol as quais foram injetadas nas colunas do GC/MS nas seguintes condições cromatográficas:

- Temperatura do injetor 270 °C.
- Temperatura do detector 285 °C.
- Programação do forno: 40°C (3 min.), rampa linear de 15 °C/min, 280 °C (20 min.)
- Faixa de varredura de massa: 40 a 600 u.m.a.
- Split 1:50

A identificação das amostras foi através da biblioteca de recorrência embutida no “software” do aparelho que baseia-se na “handbook” “Chemical Abstracts Services, 1985.

Podemos observar nestes resultados que o alcatrão da madeira apresenta 14 substâncias enquanto o alcatrão da celulignina apresenta apenas 7. As substâncias 1,2, e 4 são radicais furânicos que só aparecem no alcatrão da madeira e, juntamente com as substância 5 provavelmente são oriundas da decomposição da hemicelulose e correspondem as reações que ocorrem apenas na madeira na faixa de 150 °C mostrados na figura 6.16. Possivelmente as substâncias 12, 13 e 14 estão associadas as reações de decomposição da celulose amorfa e correspondem as reações que ocorrem apenas na madeira na faixa de 280 °C mostrados na figura 6.16. Por outro lado, o grupo de substâncias 3, 6, 7, 8, 9, 10 e 11 é comum a ambos, madeira e celulignina. Este grupo é composto essencialmente por radicais fenólicos. Pesquisas para aplicação deste alcatrão estão em andamento e há fortes indícios de excelente desempenho deste produto como aditivo para motores de combustão interna a gasolina, diesel e álcool.

Medidas de GC/MS do alcatrão da celulignina de 2 horas também foram realizadas e o resultado é praticamente idêntico ao da celulignina de ½ hora.

Tabela 6.17 - Identificação dos principais componentes do alcatrão da madeira e da celulignina: Me = Radical Metil; Et = Radical Etil

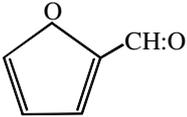
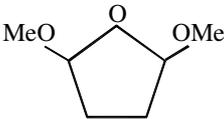
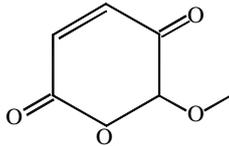
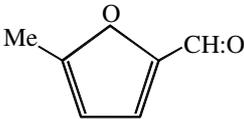
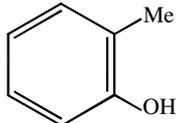
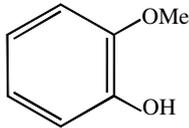
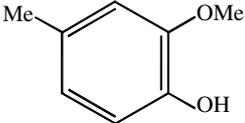
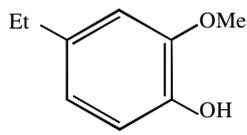
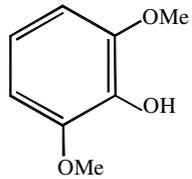
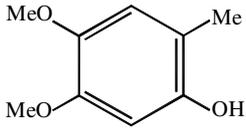
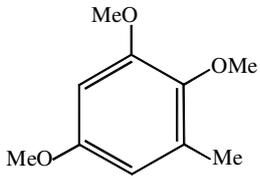
Item	Substância	Madeira (% em massa)	Celulignina (% em massa)	Fórmula química
1	furancarboxaldeido ou furfural	5	---	
2	2,5-dimetoxitetra hidrofuran	3	---	
3	4-oxo-5-metoxi-2- penten-5-olide	23	13	
4	5-metil-furfural	2	---	
5	2-metilfenol ou orto cresol	2	---	
6	2-metoxifenol ou guaiacol	9	8	
7	2-metoxi-4-metil fenol	9	12	

Tabela 6.17 - continuação

Item	Substância	Madeira (% em massa)	Celulignina (% em massa)	Fórmula química
8	4-etil-2-metoxi fenol	6	5	
9	2,6-dimetoxifenol	18	28	
10	4,5-dimetoxi-2- metilfenol	14	30	
11	2,3,5-trimetoxi tolueno	6	4	
12	2-nitro-3,5-xilenol	1	---	
13	6-cloro-8-(1`-metiletil) -1,2,4-triazolo [4,3-b]	1	---	
14	1,3-Benzenodiamina, 2-metil-5-nitro	1	---	

## CONCLUSÕES:

1. Diferentemente da descrição fenomenológica encontrada na literatura que trata da hidrólise ácida como sendo caracterizada fundamentalmente por ser um processo de difusão molecular, o presente trabalho apresenta uma descrição baseada em um processo no qual os açúcares gerados na hidrólise são expelidos da parede celular, em um curto intervalo de tempo, num processo eruptivo que resulta em deixar a superfície desta parede toda porosa (macroporos) devido à formação de micro-vulcões. A pequena área superficial da celulignina comparada com as áreas das microfibrilas, microfibrilas, micelas e moléculas, bem como a distância entre os microvulcões, indicam que o processo de explosão está associado ao teor de alcalinos e alcalinos terrosos (K, Na, Ca, Mg) doadores de elétrons para a formação de  $H_2$ , gás causador do vulcanismo. Este Mecânismo explica também o processo de desmineralização da biomassa pela pré-hidrólise.
2. As crateras do processo de vulcanismo são muito grandes ( $\Phi = 100$  nm) e não contribuem significativamente para a área superficial específica da celulignina. Formam, entretanto, uma excelente rede de canais de transporte entre 100 nm (macroporo) e 2 nm (microporo).
3. A teoria de pré-hidrólise baseada em difusão necessita ser revista (fig. 5.8). O processo acontece de fato em curtos intervalos de tempo (dezenas de segundos), porém num processo explosivo de vulcanismo. O fato da área superficial específica da celulignina duplicar após duas horas (tabela 6.2) indica que após o vulcanismo há um processo de digestão aumentando a rede de canais de transporte.
4. Analisando o aspecto capacidade de adsorção, relacionado à área superficial específica, a celulignina como matéria prima para fabricação de CA apresenta a vantagem de ser mais rentável que a madeira precursora. Para alcançar uma dada área superficial específica, na faixa de  $850^\circ\text{C}$ , a celulignina requer um “Burn-off” menor cerca de 15% em relação à madeira precursora. Devido ao processo de pré-hidrólise, que consiste num processo de remoção da hemicelulose da madeira, a celulignina tem um teor de carbono maior que a madeira precursora - 66% contra 52% em massa (tabela 3.1) - gerando menos água na carbonização. A quantidade de alcatrão e gases produzidos praticamente se mantém.

5. Os carvões ativados são produzidos a partir de materiais vegetais (casca de coco, nó de pinho, etc) ou a partir de carvão mineral através de processos com algum grau de elaboração. Devido a isto, os CA são de alto custo (US\$ 0,50/kg na forma de pó e US\$ 2,50/kg na forma de peleta). A celulignina é uma “commodity” uniforme estandarizada produzida a partir de qualquer tipo de biomassa a um custo de apenas US\$ 20,00/ton devido à característica integrada do processo de hidrólise (produção também do pré-hidrolisado). Foi alcançado áreas superficiais específicas de 1.100 m<sup>2</sup>/g nos CA de celulignina (similar aos melhores CA comerciais) em fornos simples tipo tanque. Considerando-se um “burn-off” de 50% e que o custo de processo será similar ao custo da matéria prima teremos um custo total de CA de US\$ 80,00/ton (US\$ 0,08/kg), seis vezes inferior aos custos dos CA comerciais. Isto viabilizará a utilização dos CA de celulignina no tratamento terciário das águas potáveis o que não é atualmente praticado no Brasil devido à questões de custo dos CA comerciais e ao baixo poder aquisitivo da população. Esta questão está ficando crítica no país devido ao esgotamento da água nos grandes centros urbanos (São Paulo, Campinas, Piracicaba, Recife, etc) e ao contínuo (quase irreversível) processo de poluição das águas no país (Rio Tietê, Rio Piracicaba, Rio Jaboatão, Baía da Guanabara, etc).
6. Neste trabalho é apresentado um modelamento do processo de difusão gasosa em peneiras moleculares de carbono totalmente original, baseado no formalismo da Química Quântica Computacional e não no usual tratamento baseado no potencial empírico Lennard-Jones. Para simplificação dos cálculos computacionais, foi apresentado apenas um modelo simplificado envolvendo poucos átomos tendo como modelo de poro duas superfícies paralelas formadas por 4 anéis de benzeno condensados em cada uma. Foi, então, estudada a passagem da molécula gasosa de várias espécies pelo centro desta cavidade. Embora bastante simples, o modelo gera resultados em perfeita concordância com outros resultados teóricos citados na literatura e com resultados experimentais. Foi um trabalho muito bem aceito pela comunidade científica especializada que enfatizou a disponibilidade de uma nova ferramenta para trabalhos teóricos na área.
7. Foi obtido a PMC-CL com características similares a PMC-BF, porém com custos significativamente inferiores (obtido a partir de qualquer tipo de biomassa). Partindo-se de um CA-CL de maior área específica (1000 m<sup>2</sup>/g em vez de 695 m<sup>2</sup>/g) resultará em PMC-CL superior ao PMC-BF. Os resultados obtidos são coerentes com a figura 3.1 onde está

demonstrado que as características da CL são próximas do carvão betuminoso (precursor da PMC-BF) sendo este formado durante milhões de anos e a CL em 30 minutos na pré-hidrólise.

#### 8. Trabalhos Futuros:

- É preciso avançar os estudos de Ativação e Bloqueamento desenvolvidos nos reatores de laboratório para a planta piloto (forno campânula). Este trabalho permitirá evoluções no forno piloto e será a base do projeto do reator industrial.
- Os estudos de bloqueamento de poros foram feitos partindo-se de um CA-CL com área específica de  $695 \text{ m}^2/\text{g}$ . É interessante aumentar o volume de informações partindo de um CA-CL de maior área específica (da ordem de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e comparar o desempenho das PMC's obtidas.
- É interessante executar experimentos de bloqueamento a partir de vapores de um composto orgânico oxigenado (furfural e álcool furfurílico) comparativamente com hidrocarbonetos (benzeno por exemplo) a fim de se estudar o mecanismo competitivo de bloqueamento e ativação observado no caso do furfural.
- Pretende-se estender a técnica de modelamento de interações moleculares baseada no formalismo da Química Quântica Computacional para o estudo do processo catalítico da pré-hidrólise ácida de biomassa. Os resultados teóricos que obteremos deste trabalho poderão ser comparados a resultados experimentais e serão bastante úteis para melhor compreensão do fenômeno.

## APÊNDICE I – SISTEMAS PRESSURE SWING ADSORPTION - PSA

A utilização de materiais carbonosos como meio adsorvente ou catalisador é um campo muito vasto. A seletividade apresentada pelas Peneiras Moleculares de Carbono (PMC) possibilita o seu emprego como meio de separação de uma dada substância em uma mistura gasosa ou líquida. Em geral as misturas gasosas são compostas por substâncias que apresentam propriedades químicas e físicas semelhantes entre si, como podemos ver na tabela AI.1 abaixo<sup>[Richer-84]</sup>:

Tabela AI.1 – Processos Industriais de separação de misturas gasosas e adsorventes empregados

Item	Processo	Adsorvente	Fase de produção
1	H <sub>2</sub> de gaseificadores *	PMC, PMZ, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A
2	He de gases de respiração por imersão	PMC, PMZ, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A
3i	N <sub>2</sub> do ar *	PMC	A
3ii		PMZ	D
4i	O <sub>2</sub> do ar *	PMC	D
4ii		PMZ	A
5	O <sub>3</sub> do ar	PMZ/SiO <sub>2</sub>	D
6	Gás urbano de grisu	PMC	D
7	Gás natural/CH <sub>4</sub> de biogás	PMC	A
8	Gás natural de grisu	PMC	D
9	CO <sub>2</sub> da mist. CO/CO <sub>2</sub> e da mist.CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	PMC	D
10	CH <sub>4</sub> da mist. CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>	PMC	D
11	Secagem de gás *	(silica gel e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	D

\* Os processos comercialmente mais difundidos.

A – Etapa de Adsorção, D – Etapa de Desorção., PMZ peneira molecular de Zeolite.

No caso do Programa BEM, as aplicações de interesse de sistemas PSA são o enriquecimento do teor de O<sub>2</sub> a partir do ar atmosférico, utilizando PMC (item 4i), visando o

aumento do rendimento de plantas termoelétricas tipo Magneto Hidrodinâmica (MHD) e a produção de CO<sub>2</sub> a partir do gás de combustão da celulignina (item 9, tabela AI.1).

O domínio da tecnologia de separação de misturas gasosas ou líquidas a partir de PMC requer o conhecimento do princípio de funcionamento e do processo de fabricação da PMC, o que é objeto da presente tese, mas requer também o domínio da engenharia operacional de sistemas PSA. Visando aprofundar nossos conhecimentos nesta segunda área, uma planta piloto, operando com PMC produzida pela Bergbau Forschung - Alemanha, foi construída pelo autor da presente tese e está operando continuamente desde Setembro 1996 na separação dos componentes do ar atmosférico. Este sistema PSA está instalado na Central de Criogenia do IFGW - UNICAMP (figura AI.1), e possibilitou a reativação da produção própria de nitrogênio líquido no IFGW. O liquefator de nitrogênio Stirling 106 (antigo Philips 106) foi novamente colocado em operação, agora com a substituição da coluna de destilação deste equipamento pelo novo equipamento desenvolvido e o liquefator de hélio Philips PLHe 109 que estava sucateado teve seus dois criogeradores recuperados e convertidos em liquefatores de nitrogênio. Assim, o PSA construído passou a abastecer 3 liquefatores de nitrogênio, além da linha de gás N<sub>2</sub> que abastece quase todo IFGW. A substituição da coluna de destilação aumenta a sua produção do líquido de 6 litros /h para 8 litros/h (33%) uma vez que a capacidade de refrigeração do criogador é integralmente aproveitada para liquefação e não é mais necessário gastar-se uma parcela desta capacidade para resfriamento da coluna de destilação.



*Figura AI.1 – Fotografia do sistema PSA construído na Central de Criogenia - IFGW.*

A PMC fabricada pela Bergbau Forschung da Alemanha é processada a partir de carvão betumitoso e, a nível de porosidade, possui uma rede de microporos de dimensões moleculares e seu mecanismo de separação baseia-se nas dimensões, forma e natureza das moléculas em separação. A largura dos poros é tal que permite a rápida difusão do O<sub>2</sub> pela rede de microporos e impede a penetração do N<sub>2</sub><sup>[PHILIPS-87]</sup>. A figura AI.2 mostra as curvas de adsorção dinâmica à temperatura ambiente para o N<sub>2</sub> e para o O<sub>2</sub>. Nota-se que os dois gases possuem praticamente a mesma capacidade de adsorção no regime de equilíbrio. Segundo o fabricante, a capacidade seletora resulta da grande diferença na taxa de difusão entre os gases na situação de adsorção dinâmica (em função do tempo).

Para se conseguir produção contínua emprega-se o sistema PSA - Pressure Swing Adsorption ou Adsorção com Alternância de Pressão. O processo emprega dois leitos contendo a PMC trabalhando defasados em 180°, e baseia-se na reativação da peneira molecular por simples depressurização. Na figura AI.3 é mostrado um esquema do funcionamento de uma planta PSA de dois leitos. O ciclo de separação da planta PSA é o seguinte: O ar comprimido, a 0,8 MPa, flui pelo leito A, de baixo para cima (válvulas 3 e 5 abertas, 1 fechada). Dá-se então o processo de adsorção seletiva que pode ser caracterizado por uma frente de adsorção que avança pelo leito. Atrás desta frente de adsorção tem-se a saturação da PMC e adiante desta frente, tem-se a PMC apta a promover a adsorção do O<sub>2</sub>. Assim processa-se o enriquecimento do teor de N<sub>2</sub> na saída do leito (válvula 5). Quando a frente de adsorção aproxima-se do topo do leito, ocorre a saturação total do leito que perde sua propriedade seletora. Assim pouco tempo antes disto acontecer, altera-se o abastecimento de gás para o leito B (que fora previamente regenerada) e inicia-se a regeneração do leito A pela depressurização do mesmo (válvula 3 e 5 fechadas e válvula 1 aberta). O ciclo completo da planta PSA é de dois minutos e é dividido em três fases: produção, equalização e purga (regeneração por depressurização). O processo de adsorção e regeneração pode ser visualizado na figura AI. 4 que esboça a pressão em cada leito em função do tempo. A figura AI.5 apresenta dados fornecidos por fabricante de PSA que utiliza a PMC-BF<sup>[CIRMAC-94]</sup> que mostram a relação nitrogênio gasoso produzido pelo consumo de ar para vários teores de pureza do produto (fig. a) e o consumo de energia elétrica por Nm<sup>3</sup> de nitrogênio gasoso produzido (fig b). O desempenho alcançado pelo PSA fabricado no IFGW/UNICAMP é equivalente a equipamentos comerciais.

Dados do PSA fabricado no IFGW/UNICAMP:

Vazão do compressor (Kaeser SK 19):  $1,90 \text{ Nm}^3/\text{min}$  a  $7,5 \text{ bar}$  ( $114 \text{ Nm}^3/\text{h}$ )

Regime de funcionamento: 45 segundos ligado X 110 segundos desligado

Vazão efetiva:  $45/(45+110) = 0,29 \times 1,90 = 0,55 \text{ Nm}^3/\text{min}$  ( $33 \text{ Nm}^3/\text{h}$ )

Produção de nitrogênio alcançada a 99,5% de pureza:  $12 \text{ Nm}^3/\text{h}$

Volume de cada leito de PMC (P45): 108 litros =  $0,108 \text{ m}^3$

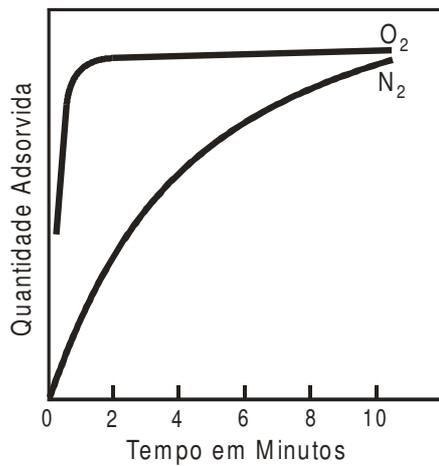


Figura A1.2 - Capacidade de adsorção em função do tempo em regime de adsorção dinâmica.

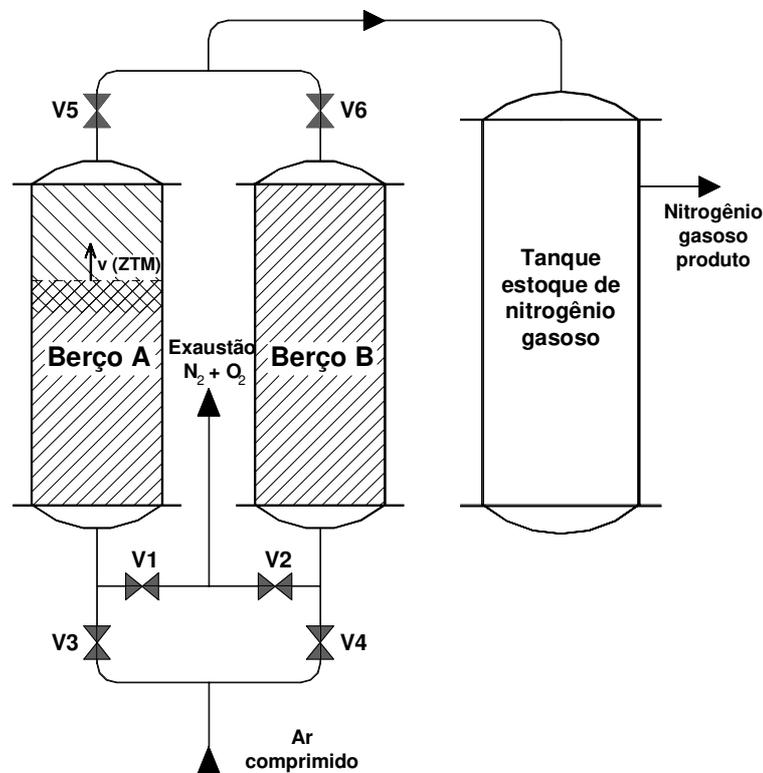


Figura A1.3 – Esquema da planta PSA de dois leitos

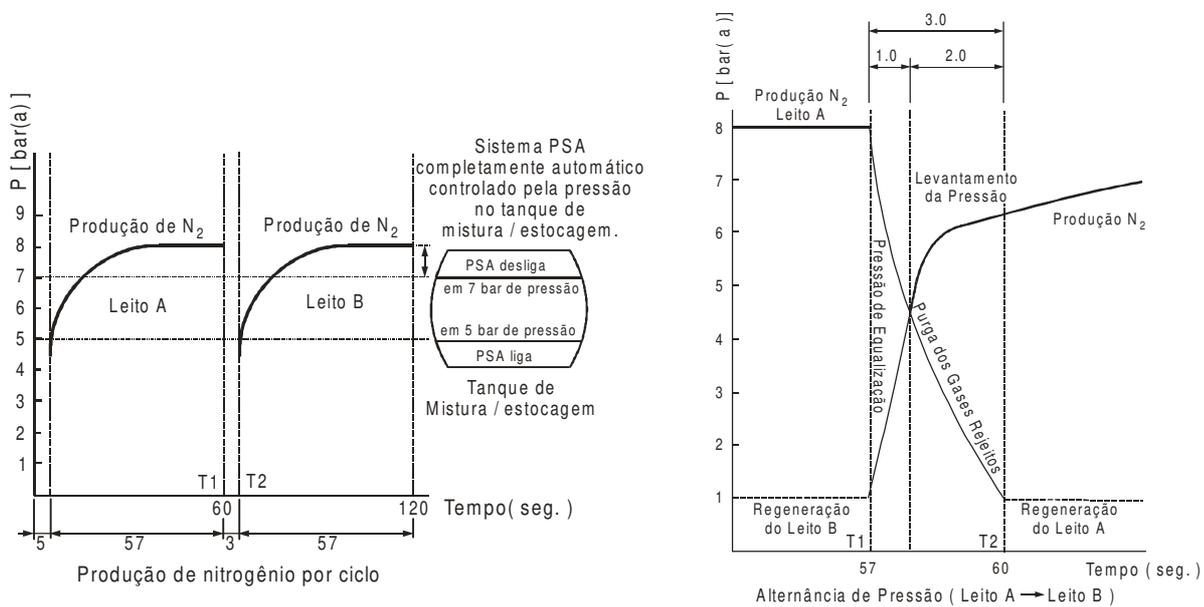
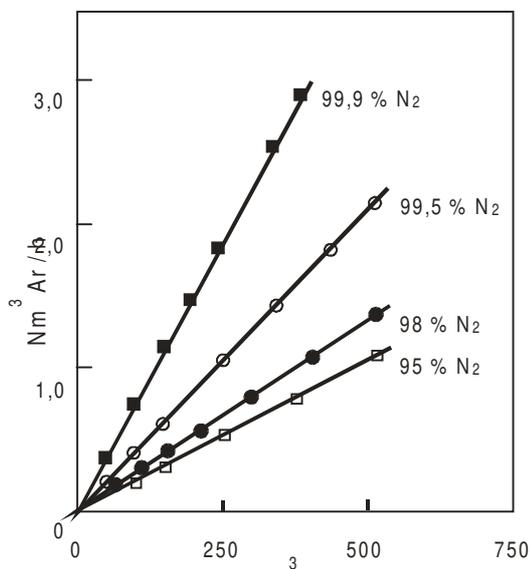


Figura A1.4 – Ciclo de operação de uma planta PSA de dois leitos

a) Consumo de Ar



b) Energia Consumida

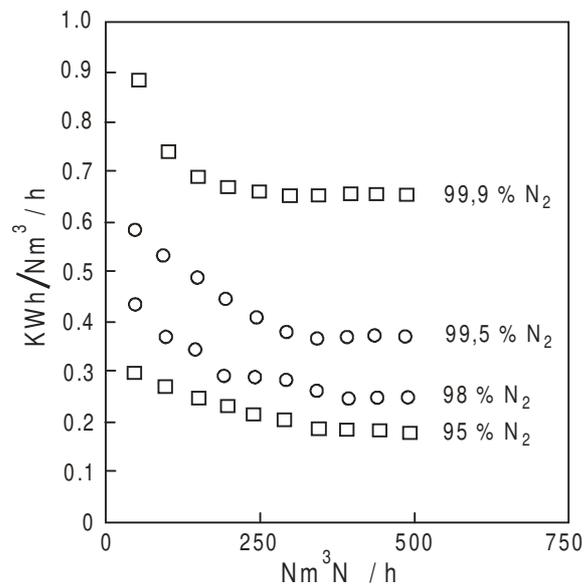
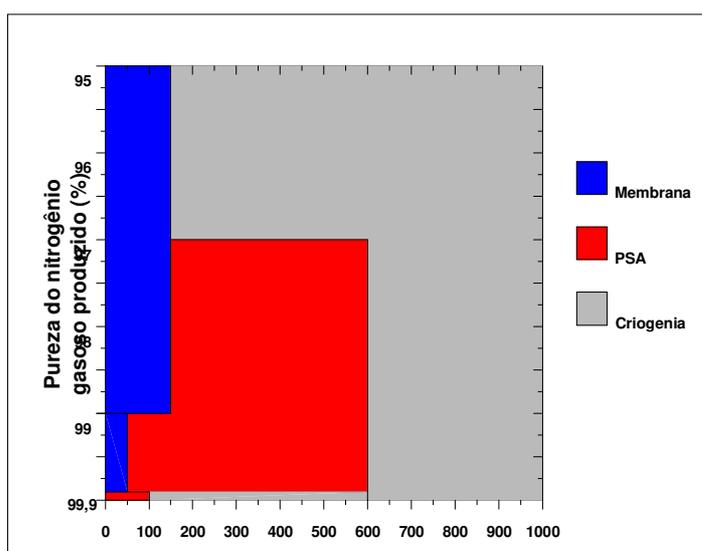


Figura A1.5 – Consumo de Ar e de energia elétrica por Nm<sup>3</sup>/h de nitrogênio gasoso produzido de uma planta PSA de dois leitos

## APÊNDICE II - VIABILIDADE TÉCNICA-ECONÔMICA PARA PROCESSOS PSA.

A separação de componentes de misturas gasosas por PSA é uma tecnologia que compete, em algumas aplicações, com a destilação criogênica e com a separação por membranas seletivas. A destilação criogênica é um processo utilizado a cerca de cem anos e não é de se esperar significativos avanços tecnológicos neste campo. Normalmente estes processos são utilizados em plantas Industriais de grande capacidade<sup>[TEISAN-87]</sup>. Membranas seletivas, por sua vez, são processos recentes e muitas pesquisas visando a aprimoramento de suas propriedades são citadas na literatura<sup>[Lee-87]</sup>. Membranas seletivas são empregadas em várias aplicações, tais como: micro e ultra filtração, osmose reversa, separação de misturas gasosas, diálise (incluindo hemodiálise), reatores de membranas, etc. Normalmente o emprego de membranas seletivas se restringe a processos de baixa produção que requerem alta pureza. A tecnologia PSA se enquadra numa situação intermediária entre as duas tecnologias já citadas. A natureza do processo permite a construção desde pequenas unidades com leitos adsorventes compactos até plantas de grande capacidade com grandes vasos de pressão (ou a utilização de vários vasos conjugados). Como ilustração é mostrado na figura AII.1 uma análise econômica indicando qual a tecnologia mais indicada em função da capacidade e pureza desejadas na separação de nitrogênio gasoso a partir do ar atmosférico. O desenvolvimento da ciência e tecnologia de fabricação de materiais adsorventes e da engenharia operacional de plantas PSA permite a esta tecnologia expandir suas fronteiras nas áreas atualmente dominadas pela Destilação criogênica e por membranas seletivas. A diminuição dos custos de produção da PMC ampliará a área de aplicação da mesma.



*Figura AII.1 – Tecnologia de separação da mistura gasosa N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mais apropriada em função da capacidade de produção e teor de pureza desejado*

## 9 - BIBLIOGRAFIA

- Anderson, R. B., *J Amer. Chem. Soc.*, **68**, 686, 1946
- AWWA B604-74, 1974
- Biscoe, J., Warren, B. E., *J. Appl. Phys.*, **13**, 364, 1942
- Boyle, A.; Morgon, N. H.; De Paoli, M-A.; *J. Molec. Struct.*, 1996 (in press).
- Boys, S. F.; Bernardi, F.; *Mol. Phys.*, **19**, 553, 1970.
- Bridgwater, A. V., Jeremy, M. D., *Fuel*, **70**, 1209-1223, 1991
- Brunauer, S. "The Adsorption of Gases and Vapors", vol 1, Princeton University Press, Princeton, 1945
- Cary, C., Jones, E., Ghandour, A., I Seminário Internacional Sobre Produtos Sólidos de Madeira de Alta Tecnologia e I Encontro Sobre Tecnologias de Desdobro, Secagem e Utilização da madeira Eucalipto, 7 a 11 de Dezembro de 1998, Belo Horizonte, MG – Brasil
- Cabrera, A. L., Armor, J. N., Patente – USA- nº- 5,071,450 (1991)
- Chagas, F. P., "Comportamento Mecânico de Materiais Visando Otimizar o Projeto de um Reator Químico Pressurizado Revestido com Metais Refratários", tese de mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos de Goytacazes, RJ, 1999.
- Chum, H. L.; Douglas, L. J.; Feinberg, D. A.; "Evolution of Pretreatments to Biomass for Enzymatic Hydrolysis of Cellulose" – Solar Energy Research Institute – SERI – US – Department of Energy, Colorado, USA, 1985
- CIRMAC – Quotation N12001/02A/03<sup>A</sup> – PSA Nitrogen Generator – 1994
- Custodio, R.; Goddard, J. D.; Giordan, M.; Morgon, N. H.; *Can. J. Chem.*, 1992, **70**, 580. (b)
- Custodio, R.; Giordan, M.; Morgon, N. H.; Goddard, J. D.; *Int. J. Quantum Chem.*, **42**, 411, 1992.
- Dacey, J.; Thomas, D.G.; *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 740, 1954
- Daly, H.; *Applied Energy*, **47**, 101-102, 1994
- Darnell J., Lodesh, Baltimore D., "Molecular Cell Biology", Scientific American Books, NY, 1986
- Dewar M.J.S.; et al; *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902-3909, 1985
- Edwards, I.A.S., em "Introduction to Carbon Science", (editado por Marsh, H.), Butterworths,

London, pg 6 (1989).

Egushi, Y.; Itoga, K. e Nishino, H. Patente – Japão – Sho 49-37036, (1974)

Emmerich, F. G.; *Carbon*, vol **33** n<sup>o</sup>- **12**, pp 1709, 1995

Everett, D. H.; Powl, J. C.; *J. Chem. Soc. Faraday*, **172**, 619, 1975

Franklin, R. E.; *Acta cryst.*, **3**, 107, 1950

Franklin, R. E.; *Proc. Roy. Soc.*, **A209**, 196, 1951

Gaussian/94 - Revision D.2, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Head-Gordon, M.; Gill, P. M. W.; Wong, M. W.; Foresman, J. B.; Johnson, B. G.; Schlegel, H. B.; Robb, M. A.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Andres, J. L.; Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Gonzalez, C.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Defrees, D. J.; Baker, J. Stewart, J. J. P.; Pople, J. A.; Gaussian, Inc.; Pittsburgh PA, 1994.

Gregg S. J. and Sing K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity",pg 4, Academic Press, London, 1982.

Halgren, T. A.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **114**, 7827, 1992.

Hay, P. J.; Wadt, W. R.; *J. Chem. Phys.*, **82**, 270, 1985.

Hirschfelder J.O, Bird R.B., Curtiss C.F., Handbook of Physics Condon/Odishaw

Juarez, B.P, Vital, B. R., Della Lucia, R.M., Della Lucia, T.M.C., *Árvore*, **24**, 1-6, 2000

Juntgen, H., Knoblauch, K., Harder, K., *Fuel*, **60**, 817, 1981.

Jüntgen, H.; *Fuel*, **65**, 1436, 1986.

Kanebo, K.; Ishii, C.; Ruike, M.; Kuwabara, H.; *Carbon*, **30**, 1075, 1992

Konnert,J.H; D'Antonio,P.; *Carbon*, **21**, 193, 1983

Laine, J.; Yunes, S.; *Carbon*, **30**, 601, 1992

Lee, E. K. "Encyclopedia of Physical Science and Technology, - Academic Press, Inc -vol. 8 pg 20 – 55, 1987

LURGI Aktivkohle GmbH – Catálogos N<sup>o</sup>- 1597e/12.94/10, 1994

LURGI Aktivkohle GmbH – Catálogos N<sup>o</sup>- 1554e/11.94/2.10, 1994

LURGI Aktivkohle GmbH – Catálogos N<sup>o</sup>- 1644e/7.95/06, 1995

MacGregor, E. A.; "Encyclopedia of Physical Science and Technology, - Academic Press, Inc - vol. 11 pg 85 – 119, 1987

Marumo, C.; Hayata, E. e Shiomi, N, Patente – USA – n<sup>o</sup>- 4,933,314 (1990)

Mohallem, J. R.; Dreizler, R. M.; Trsic , M.; *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **20**, 45, 1986.

Mohallem, J. R.; *Z. Physik D*, **3**, 339, 1989.

Moore,S.V.; Trimm,D.L.; *Carbon*, **15**, 177, 1977.

Morgon, N. H.; Custodio, R.; Riveros, J. M.; *Chem. Phys. Letters*, **235**, 436, 1995

Morgon, N. H.; Custodio, R.; Tostes, J. G. R.; Taft, C. A. J. Molec. Struct. (THEOCHEM), 1995, 335, 11. (b) Morgon, N. H.; Linnert, H. V.; Riveros, J. M., *J. Phys. Chem.*, **99**, 11667, 1995.

Morgon, N. H.; Soares, A G.; *Química Nova*, **21**, no-3 , 259, 1998

Munzner, H.; Jungten, H.; Knoblauch, K.; Heimbach, H.; Korbacher, W; Peters, W.e Zundorf, D. Patente USA n<sup>o</sup>- 3,801,513 (1974)

NORIT Americas Inc. Solutions Through Carbons Technology NA58-1 5/96

Parisi, F.; “Lignocellulosic Material”, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1989

Ohsaki, T.; Abe, S. e Kawabe, T., Patente – USA- n<sup>o</sup>- 4,458,022 (1984)

PHILIPS EXPORT B.V. Catálogo 9498 392 02611 (1987). Atualmente Stirling Cryogenics & Refrigeration B.V. Eindhoven - The Netherlands.

Pimenta, A. S.; Vital, B. R., *Química Nova*, **20(4)**, 365-371, 1997

Pinatti, D. G., Soares A. G.; Patente: “An Apparatus and Process for pre-hydrolysis of Biomass” PI 9902607-4 , 1999.

Pisani, C.; Ricca, F.; Roetti, C, *J. Phys. Chem.*, **77**, 657, 1973.

PSI – Process Siystems International, Inc. – Manual de Operação do Liquefator de Hélio PSI 1410 – [www.chart-ind.com/psi/scs](http://www.chart-ind.com/psi/scs), 1998

QUANTACHROME Corporation, Catálogos 07122-1195, 1995

Raff, L. M.; *J. Chem. Phys.*, **93**, 3160, 1990.

Rao, M. B., Jenkins, R. G., Steele, W. A, *Langmuir*, **1**, 137, 1985

Rao, M. B.; Jenkins, R. G.; *Carbon*, **24**, 238, 1986,

Rao, M. B.; Jenkins, R. G.; *Carbon*, **25**, 445, 1987

Rao, M. B.; *Carbon*, **29**, 813, 1991.

Rao, M. B.; Sircar, S.; *Separation Science and Technology*, **28**, 1837, 1993.

Ricca, F.; Pisani, C.; Garrone, E.; “Adsorption-Desorption Phenomena”, Proc. 2nd. Intern. Conf., p 111, 1971.

Richer, E., Harder, K. B., Knoblauch, K., Juntgen, H., *Chem. Ing. Tech*, **56**, pg 684, 1984

Savage, G. “Carbon-Carbon Composites”, 1<sup>st</sup> ed., Chapman & Hall, London, UK, 1993

Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. J.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A.; *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347, 1993.

Silva, A. B. F.; Costa, H. F. M.; Trsic M.; *Mol. Phys.*, **68**, 433, 1989.

Sing, K. S. W.; “Adsorption Surface Area and Porosity”, 2nd. Ed., Academic Press Inc., London, UK, 1982.

Sircar, S.; Golden, T. C.; Rao, M. B.; *Carbon*, **34**, 1, 1996.

Spear, K. E., *Pure & Appl. Chem.*, **Vol. 54**, 7, 1297-1311, 1982.

Steele, W. A., “The Interaction of Gases with Solid Surfaces”, Pergamon Press. Oxford; London, p 13, 1974.

Stoeckli, H. F.; *Carbon*, **28**, 1, 1990.

TEISNAN KK, - catálogo “Air separation Plants” No CO-003 87-12-27, 1987

Vieira C. A.; Tese de Doutorado – IFGW – UNICAMP, Setembro de 2000

Volher O., Kienle H, Voll M., Kleinschmit P., “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, VCH – New York, NY, vol A5, 95-163, 1986.

Walker, P. L. Jr., Austin, L. G., Nandi, S. P., em “Chemistry and Physics of Carbon” (editado por Dekker, M.), New York, (1966)

Warren, B. E., *J. Chem. Phys.*, **2**, 551, 1934.

Warren, B. E., *Phys. Rev.*, **59**, 693, 1941.

Wildman, J.; Derbyshire, F.; *Fuel*, **70**, 655, 1991.

Wilson K., “Cryogenic Fundamentals”, (editado por Haselden G. C.), Academic Pres, London and New York, cap. 7, 1971.

Young,D. Internet – compcnem.txt – 1998 - Atualização:  
<http://www.msg.ameslab.gov/games/gamess.html>