

ESTUDO TEÓRICO DA CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO PARA ADSORÇÃO DE GÁS NATURAL

Andrade, Cícero Herbert Teixeira, eng_herbert@yahoo.com.br¹
Vieira, Herbert Melo, herbert_melo@yahoo.com.br¹
Amorim, Joselma Araújo de, joselmaaraujo@yahoo.com.br¹
Silva, Márcio Gomes da, mgcefet@gmail.com²
Gurgel, José Maurício A. M., jm.gurgel@uol.com.br¹

¹Universidade Federal da Paraíba - UFPB, Laboratório de Energia Solar – Campus Universitário I, João Pessoa - PB

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba - IFPB, João Pessoa - PB

Resumo: A adsorção é um fenômeno que ocorre quando uma superfície sólida é exposta a um fluido. Muitas vezes, o processo de adsorção é um método escolhido para separação de gases industriais, devido ao baixo custo operacional e alta eficiência, quando se utiliza o carvão ativado como adsorvente - parte sólida. A aplicação de adsorção em carvão ativado é ampla, podendo ser encontrado em diversos processos industriais, tais como: purificação, separação e armazenamento de gases, processamento de alimentos, bebidas, produtos químicos, farmacêuticos etc. Os carvões ativados são extremamente complexos quanto ao tamanho e forma de sua porosidade. Há diversas técnicas padronizadas na American Society for Testing Materials - ASTM para caracterização de carvão ativado, dentre elas, tem o microscópios eletrônicos de varredura, calorimetria de imersão e de pequenos ângulos de dispersão de raios - X e nêutrons, porém são de custos elevados e demorados, muitas vezes as informações obtidas nestes métodos não são de muita importância ou imprecisas para uma aplicação específica do adsorvente. Por isso, este trabalho investiga os principais métodos para a caracterização do carvão ativado utilizados em processos de adsorção de gás natural, experimental, dando ênfase nas informações mais relevantes, tais como, isoterma de adsorção e porosidade.

Palavras-chave: carvão ativado, porosidade, isoterma de adsorção

1. INTRODUÇÃO

A adsorção é um fenômeno que ocorre quando uma superfície sólida (adsorvente) é exposta a um fluido (adsorvido). Um campo de força é gerado pelo desequilíbrio eletrostático, decorrente da irregularidade da superfície sólida, a nível molecular. Dependendo do tipo de forças que regem o fenômeno, pode-se classificar como: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). (ANDRADE, 2009) A superfície sólida tende a satisfazer essas forças residuais por atrair e reter em sua superfície as moléculas, átomos ou íons do gás ou líquido. Isso resulta em uma maior concentração do gás ou líquido nas proximidades da superfície sólida do que no gás a granel ou fase de vapor, apesar da natureza do gás ou vapor. (BANSAL e GOYAL, 2005)

Há, na literatura, pesquisas teóricas e experimentais sobre o armazenamento de gás natural adsorvido (GNA). Uma vez que, o gás natural (GN), comumente representado pelo seu composto de maior concentração, o metano, que constitui cerca de 90% em volume, é uma fonte de energia bastante utilizada na maioria dos setores de energia: residencial, comercial e industrial, onde é considerado um combustível ecológico limpo oferecendo importantes vantagens ambientais quando comparado a outros combustíveis fósseis.

O GNA apresenta algumas vantagens em relação às outras tecnologias de armazenamento em uso: gás natural comprimido (GNC) e liquefeito (GNL). Uma delas é a baixa pressão de trabalho, aproximadamente 35 bar (3,5MPa) à temperatura ambiente (27°C). O processamento de armazenamento do GNC, comprimi o GN em vasos de pressão rígidos, geralmente de formato cilíndrico, a uma pressão normal de 200-248 bar e, do GNL o gás natural é resfriado à temperatura de -162°C. O custo, também, é uma das vantagens do GNA com os demais, uma vez que, por utilizar carvão ativado como adsorvente, disponíveis em uma grande variedade de formas diferentes (pó, granulados, fibras etc), com propriedades diferentes (KELLER e STAUDT, 2005). A maioria das publicações sobre GNA, na literatura, aponta o carvão ativado como o mais adequado tipo de adsorvente sólido microporoso para a adsorção de metano (NETO, 2005).

O carvão ativado (CA) é normalmente produzido a partir da decomposição térmica de material carbonáceo em faixa de temperatura intermediária (400-500°C) (RUTHVEN, 1984). Segundo Bansal e Goyal (2005), durante a carbonização

há formações de poros que são preenchidos com produtos de decomposição ou, pelo menos, parcialmente bloqueado por carbono desorganizado. Logo após, a carbonização, seguiu o processo de ativação que converte o material carbonizado em um carvão que contém o maior número possível de distribuição de poros aleatoriamente de vários tamanhos e formas, dando origem a uma área de superfície interna por unidade de volume muito grande. Os poros possuem intensas forças de van der Waals (perto da proximidade dos átomos de carbono) e estes são responsáveis pelo processo de adsorção (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

A caracterização do carvão ativado torna-se, fundamentalmente, importante para suas aplicações específicas: purificação, separação e armazenamento de gases, processamento de alimentos, bebidas, produtos químicos, farmacêuticos etc.. Existem várias técnicas na American Society for Testing Materials - ASTM padronizadas que caracterizam o carvão ativado, tais como: o microscópios eletrônicos de varredura, calorimetria de imersão e de pequenos ângulos de dispersão de raios - X e nêutrons (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Essas técnicas determinam as propriedades físicoquímicas do carvão, porém são de custos elevados e demorados. Muitas vezes, as informações obtidas nestes métodos são irrelevantes ou imprecisas para uma aplicação específica do adsorvente. Por isso, este trabalho investiga os principais métodos para a caracterização do carvão ativado para adsorção de gás natural, em aplicações experimentais, dando ênfase nas informações mais relevantes, tais como, isoterma de adsorção e porosidade.

2. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Os carvões ativados são extremamente complexos, em termos de tamanho, forma e variabilidade de sua porosidade. Sua caracterização completa é feita através de combinações de técnicas (adsorção das fases líquida e gasosa, cinética e energética, as avaliações das polaridades de superfície etc.) (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). No entanto, para aplicações na adsorção de gás natural, duas propriedades são importantes para caracterizar o carvão ativado: porosidade e capacidade de adsorção.

2.1 Porosidade

Rouquerol *et al.* (1994), definem a porosidade como o fração do volume aparente da amostra, que é atribuído aos poros detectado pelo método utilizado. Os poros são cavidades, interstícios ou canais do adsorvente (CA).

A determinação da porosidade de um material sólido pode fornecer informações relevantes sobre a desagregação das multi-unidades, dissolução, adsorção e difusão de substâncias ativas (SANTOS, 2006).

O processo de ativação é decisivo para obter a distribuição do tamanho do poro. A estrutura porosa do carvão ativado pode ser classificada conforme seus diâmetros:

- Macroporos ($d > 500 \text{ \AA}$)
- Mesoporos ($20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$)
- Microporos ($d < 20 \text{ \AA}$)

Essa classificação é recomendada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC) e foi desenvolvida com uma grande variedade de sólidos porosos, com base na adsorção de nitrogênio em seu ponto normal de ebulição.

Os microporos constituem uma grande superfície (cerca de 95% da superfície total do carvão ativado) e volume de microporos e, portanto, determina, em grande medida, a capacidade de adsorção de carbono ativado. Os mesoporos, também chamado de poros de transição. A superfície destes poros não exceda 5% da superfície total do carbono. Os macroporos não são de grande importância para o processo de adsorção em carvões ativados. Eles atuam como canais para a passagem das moléculas de adsorbato para o micro e mesoporos.

Segundo Keller e Staudt (2005), são listados na Tabela 2.1 os métodos físicos para caracterização dos poros do material adsorvente. Para determinar os micro, meso e macroporos, muitos autores utilizam a porosimetria de mercúrio e a adsorção de gás. Sendo que, a primeira determina os meso e macroporos e a segunda os microporos. Existem diversos equipamentos, disponíveis no comércio, capazes de determinar a porosidade de um adsorvente por meio da intrusão de mercúrio. Alguns destes equipamentos são listados por Keller e Staudt (p32, 2005).

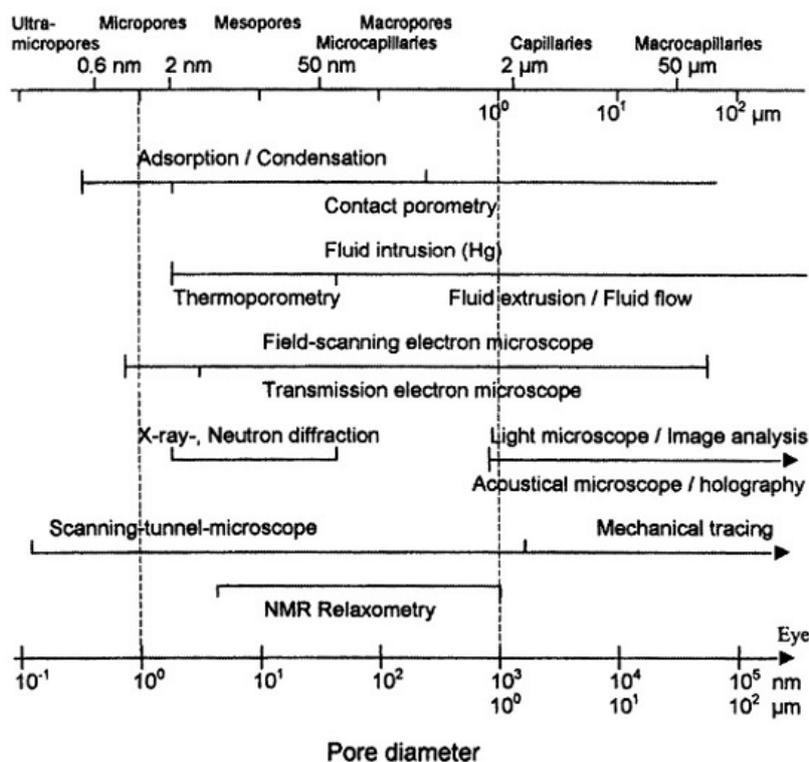
A porosimetria de mercúrio (porosimetria por inserção de mercúrio) é a intrusão de mercúrio no leito poroso (carvão ativado) a uma determinada pressão. O aumento da pressão, no mercúrio, o forçará penetrar nos poros, até que o equilíbrio contra a tensão superficial, dos menores poros, seja atingido. A condição de equilíbrio mecânico conduz a chamada equação de Washburn, Eq.(1), para limitar o raio do poro, no qual, o mercúrio, a uma determinada pressão, pode penetrar. (KELLER e STAUDT, 2005).

$$r = \frac{-2\sigma \cos \theta}{p} \quad (1)$$

Onde r é o raio do poro em [m]; σ é a tensão superficial do mercúrio em [Pa]. Essa tensão é em função da pressão (p) e temperatura (T); $\theta = 140^\circ$ é o ângulo de contato entre o mercúrio e a parede do poro; e p é a pressão de intrusão dada em [Pa].

O raio de poro mínimo para penetração de mercúrio é maior que 1nm. Aplicando altas pressões, o mercúrio deixa de penetrar nos poros e passa a comprimi-lo.

Tabela 2.1. Métodos físicos para caracterização dos poros do material adsorvente. (Fonte: Keller e Staudt, p31, 2005)



2.2 Adsorção de Gás

Método bastante utilizado para determinação dos microporos do adsorvente, a adsorção de gás tem o seguinte procedimento: (a) a amostra do adsorvente é degaseificada a temperaturas elevadas (dependendo do gás e do equipamento utilizado, esta temperatura pode chegar a 750°C) e posta em um recipiente de volume conhecido, (b) nele é feita uma despressurização para provocar o desprendimento de possíveis gases adsorvidos internamente aos poros, logo em seguida, (c) injeta uma massa conhecida de gás. Partindo do pressuposto, de que o gás não será adsorvido nem absorvido, o volume de gás na amostra, pode ser calculado a partir de um balanço de massa do experimento da expansão de gás.

Comercialmente, há equipamentos, tais como, Autosorbe-1 Serie e ASAP 2020, que determinam os microporos dos adsorventes utilizando este método. Os gases mais utilizados são: nitrogênio, argônio ou dióxido de carbono.

2.3 Isoterma de Adsorção

Em estudos de adsorção de gás natural, a isoterma de adsorção é a informação de maior importância, dentre as experimentais. Isotermas de adsorção são curvas de temperatura constante, construídas com base na observação do comportamento de um adsorvivo que passa através de um dado adsorvente, empacotado dentro de um recipiente de volume conhecido. A partir do comportamento da isoterma é possível obter informações sobre a afinidade de um adsorvivo para um adsorvente particular, como também, a concentração de adsorbato (gás ou líquido na fase adsorvida) no adsorvente em uma dada pressão e temperatura. Para Thomas e Crittenden (1998) se uma quantidade q de um gás ou vapor é adsorvido por um sólido poroso a uma temperatura constante e a pressão parcial de equilíbrio em estado estacionário é p , então a função $q(p)$ é a isoterma de adsorção.

Geralmente, a isoterma de adsorção é obtida através do método termogravimétrico.

Termogravimetria, atualmente, é o método padrão para investigar diversos tipos de processos térmicos induzidos, especialmente, processos de dessorção de gases ou vapores (KELLER e STAUDT, 2005). Um esquema básico é ilustrado na Figura 2.1.

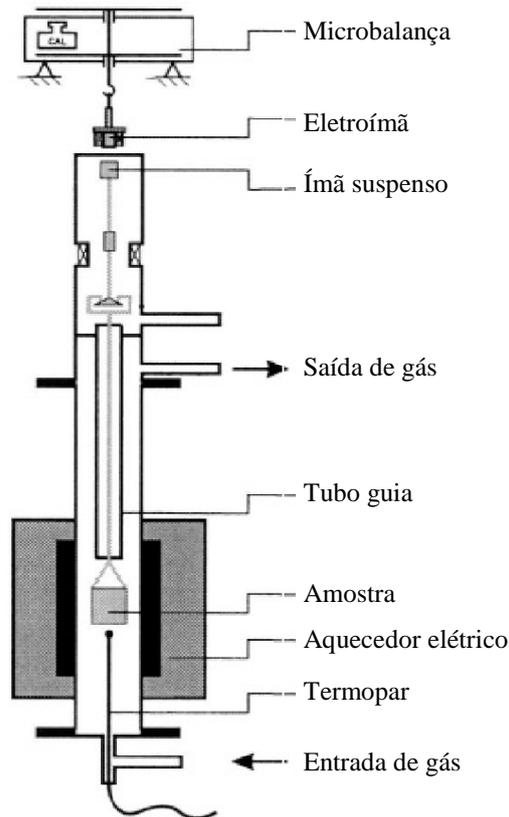


Figura 2.1 Esquema da balança de suspensão magnética incluindo o aquecedor elétrico para medições termogravimétricas. Adaptado de Keller e Staudt (p154, 2005).

Segundo Neto (2005), a voltagem no eletroímã é modulada por uma unidade de controle de tal modo que o ímã suspenso e a amostra a ele presa alcançam uma posição fixa vertical na célula de medição. Nesta posição, o ímã e a amostra estão livremente suspensos e suas massas são transmitidas à microbalança. Estudos mais detalhados sobre métodos gravimétricos ver Keller e Staudt (p117, 2005).

Geralmente, os resultados das isotermas são apresentados na forma gráfica da massa adsorvida por massa de adsorvente versus pressão com linhas de temperatura constantes. Sendo que, experimentalmente, utiliza-se o gás metano afim de obter os dados para plotar as isotermas, por ser o composto de maior concentração do gás natural. Porém, podem ser utilizados outros tipos de gases que compõe o GN (butano, propano etc.). Segundo Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006), a isoterma de nitrogênio domina a literatura de estudos de carvão ativado. Assim, quando se trabalha com carvão ativado, há uma necessidade de manter uma atitude crítica quanto à forma como os valores são extraídos e usados. O ideal, em GNA, são as isotermas de gás natural, tendo uma maior precisão e proximidade dos valores esperados.

As formas das isotermas podem variar, conforme a Figura 2.2. O mais comum na par afim GN/CA é do tipo I. Uma propriedade inerente das isotermas de adsorção do tipo I é que, se limita à realização de uma única monocamada de adsorção na superfície do adsorvente. Tipo I são observadas isotermas para a adsorção de gases em sólidos microporosos cujo tamanho dos poros não são muito maiores do que o diâmetro molecular do adsorbato (THOMAS E CRITTENDEN, 1998)

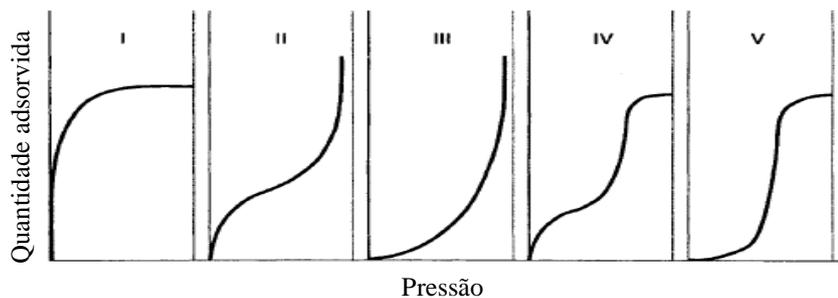


Figura 2.2 Tipos de Isotermas de Adsorção. Adaptado de Thomas e Crittenden (1998).

3. Conclusões

A adsorção de gás natural é uma tecnologia de baixo custo, comparada à GNL, pois o carvão ativado é o seu principal adsorvente, e de maior segurança, em relação ou GNC por utilizar baixas pressões de trabalho (3,5MPa).

A grande maioria das publicações na literatura aponta o carvão ativado como o mais adequado tipo de adsorvente sólido microporoso para a adsorção de metano (NETO, 2005).

Segundo Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006), há diversas técnicas padronizadas na American Society for Testing Materials - ASTM para caracterização de carvão ativado. Porém, para experimentos com GNA, algumas técnicas não são necessárias. Por isso, é importante saber quais as informações mais relevantes para a análise experimental de GNA. Na literatura de GNA, duas informações se destacam: porosidade – relação de volume vazio por volume total de adsorvente e; concentração adsorvida (isotermas de adsorção) – quantidade de gás natural adsorvida em uma determinada quantidade de adsorvente, pressão e temperatura.

Apesar da limitação do método de porosimetria de mercúrio, não fornecer informações precisas sobre os microporos, dá informações valiosas quanto aos macro e mesoporos, que são, respectivamente, poros de transporte e transição. Para determinar os microporos, a maioria dos autores, na literatura, utilizam a adsorção de nitrogênio a 77 K.

A isoterma de nitrogênio domina a literatura de estudos de carvão ativado. Assim, quando se trabalha com carvão ativado, há uma necessidade de manter uma atitude crítica quanto à forma como os valores são extraídos e usados (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Autores, tais como, MacDonald e Quinn (1998), Şenel *et al* (2001) e Fletcher *et al* (2006) fizeram usos das técnicas de caracterização do adsorvente para determinar a porosidade, através da porosimetria de intrusão de mercúrio e adsorção de gás e/ou da isoterma de adsorção por meio de balanças termogravimétricas. Sendo os métodos mais apontados, na literatura, cujas informações são precisas e relevantes.

A utilização de balanças termogravimétrica, além de, algumas serem altamente sensíveis, requerer menos quantidade de material adsorvente para medir o equilíbrio de adsorção, também não apresenta problemas de adsorção na parede dos tubos de medições, pois não é necessário o balanço de massa do gás.

4. REFERÊNCIAS

- Andrade, C. H. T., Vieira, H. M., Santos, J. C. and Gurgel, J. M. A. M., 2009, "An experimental study on the dynamics of adsorbed natural gas charge on activated carbon column", 20th International Congress of Mechanical Engineering – COBEM 2009, Gramado, RS, Brazil.
- Bansal, R. C. and Goyal, M., 2005, "Activated Carbon Adsorption", Taylor & Francis Group, LLC, Florida, United States of America.
- Fletcher, A. J., Yüzak, Y. and Thomas, K. M., 2006, "Adsorption and desorption kinetics for hydrophilic and hydrophobic vapors on activated carbon", Carbon, Vol. 44, pp. 989–1004.
- Keller, J. U. and Staudt, Reiner., 2005, "Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms", Springer Science, Boston, United States of America.
- MacDonald, J. A. F. and Quinn, D. F., 1998, "Carbon adsorbents for natural gas storage", Fuel, Vol. 77, No. 1/2, pp. 61-64.
- Marsh, H. and Reinoso, F. R., 2006, "Activated Carbon", Elsevier Science & Technology Books, Oxford, United Kingdom.
- Neto, M. B., 2005, "Estudos de ciclo de carga e descarga de reservatórios para armazenamento de gás natural adsorvido", Dissertação, Departamento de Engenharia Química/UFC, Fortaleza, CE, Brasil.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Everett, D. H., Fairbridge, C., Haynes, M., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K. S. W. and Unger, K.K., 1993, "Characterization of Porous Solids III, Studies in Surface Science and Catalysis", Proceedings of the IUPAC Symposium (COPS III), Marseille, France, Vol. 87, pp. 1-9.
- Ruthven, D. M., 1984, "Principles of Adsorption and Adsorption Process", John Wiley & Sons, New York, United States of America.
- Santos, H. M. M., Veiga, F. J. B., Pina, E. M. S. T. e Sousa, J. J. M. S., 2006, "Obtenção de pellets por extrusão e esferonização farmacêutica. Parte II. Avaliação das características física de pellets", Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 42, No. 3, pp. 309-318.
- Şenel, İ. G., Gürüz, A. G. and Yücel, H., 2001, "Characterization of Pore Structure of Turkish Coals", Energy & Fuels, Vol. 15, pp. 331-338.
- Thomas, W. J. and Crittenden, B., 1998, "Adsorption Technology and Design", Elsevier Science & Technology Books.

5. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON FOR ADSORPTION OF NATURAL GAS

Andrade, Cícero Herbert Teixeira, eng_herbert@yahoo.com.br¹

Vieira, Herbert Melo, herbert_melo@yahoo.com.br¹

Amorim, Joselma Araújo de, joselmaaraujo@yahoo.com.br¹

Silva, Márcio Gomes da, mgcefet@gmail.com²

Gurgel, José Maurício A. M., jm.gurgel@uol.com.br¹

¹Federal University of Paraíba - UFPB, Solar Energy Laboratory - University Campus I, João Pessoa - PB

²Federal Office for Education, Science and Technology of Paraíba - IFPB, João Pessoa - PB

Abstract. Adsorption is a phenomenon that occurs when a solid surface is exposed to a liquid or gaseous. Often it is a method used for separation of industrial gases, due to the low operating cost and high efficiency when using activated carbon as adsorbent - the solid part. The application of activated carbon adsorption is wide and can be found in many industrial processes such as purification and storage of natural gas, food processing and beverages, gas separation, chemical and pharmaceutical products etc.. The activated carbons are extremely complex as the size and shape of its porosity. There are several standard techniques at the American Society for Testing Materials - ASTM characterization of activated carbon, among which is the immersion calorimetry and small scattering angles of rays - X and neutrons and scanning electron microscopes, but are costly and time-consuming often the information obtained in these methods are not very important or inaccurate for a specific application of the adsorbent. Therefore, we analyzed the main methods for the characterization of activated carbon for adsorption of natural gas, experimental, emphasizing the most relevant information, such as adsorption isotherms and porosity.

Keywords: activated carbon, porosity, adsorption isotherm