



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

PEDRO FELIPE GADELHA SILVINO

**USO DE MODELOS VIRTUAIS PARA
CARACTERIZAÇÃO DE CARBONO ATIVADO**

**FORTALEZA
2014**

PEDRO FELIPE GADELHA SILVINO

USO DE MODELOS VIRTUAIS PARA
CARACTERIZAÇÃO DE CARBONO ATIVADO

Dissertação de Mestrado submetida à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.

FORTALEZA

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

S594u Silvino, Pedro Felipe Gadelha.

Uso de modelos virtuais para caracterização de carbono ativado / Pedro Felipe Gadelha Silvino. – 2014.

66 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2014.

Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Simulação. I. Título.

PEDRO FELIPE GADELHA SILVINO

USO DE MODELOS VIRTUAIS PARA
CARACTERIZAÇÃO DE CARBONO ATIVADO

Dissertação de Mestrado submetida à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 27 / 01 / 2014.

BANCA EXAMINADORA

Sebastião Mardônio Pereira de Lucena
Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Diana Cristina Silva de Azevedo
Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo

Universidade Federal do Ceará (UFC)

José Carlos Alexandre de Oliveira
Dr. José Carlos Alexandre de Oliveira

Universidad Nacional de San Luis (UNSL)

À minha filha, Fernanda.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar meus passos ao longo desta caminhada, sempre me protegendo, me amando, e por nunca deixar faltar fé.

À minha Filha, Fernanda, por me fazer sentir nascendo outra vez.

À minha esposa, Rúbia Dyane, por ser minha fonte de felicidade, amor, carinho e companheirismo, por me ajudar em tudo e pela paciência.

Aos meus pais, Pedro Silvino e Maria Lúcia, por serem meus exemplos de vida, sinônimos de segurança e aconchego, por sempre me amarem e me apoiarem em tudo.

Aos meus Sogros, Antônio e Lídia que aprendi a amar e respeitar como pais.

Aos meus irmãos Sandra, Cristina, Pedro e Carolina, por serem meus primeiros amigos e referenciais de vida. Aos meus sobrinhos, Sanni, Arthur, Mateus, Vitória, Iury e Sofia e ao meu afilhado Guilherme. Aos meus cunhados, Shirley, Rubem, Antônio e Jurani.

Ao professor Mardônio, por compartilhar, com muita dedicação e paciência, uma das coisas mais valiosas do mundo: o conhecimento.

A todos os professores que tive a honra de ser aluno, em especial, Diana, Moisés, Hosiberto, Luciana e Fabiano.

Aos meus avós José, Maria, Francisco, Odaisa e Francisca e à Dona Dalva. Aos meus padrinhos Lourdes e Francisco. A todos os familiares, em especial a tia Eliane, minha primeira professora. A todos os meus familiares de forma geral.

Aos colegas, Rafael Vasconcelos Gonçalves e Mayara Azin G. Paiva, pela colaboração direta no presente trabalho.

Aos meus amigos, Daniel, Ramon, Vitor Aias, Silvio, Rafael, Breno, Caio, Paulo, Ítalo, Ana Beatriz, Mariana, Felipe Crisóstomo, João Igor, Riamburgo, Jimmy, Priscila, Leon, Adriano, Federico, Davi, João Carlos, Paulo Paiva (PJ), José Fábio, Henrique, Ivens, Vitor Luiz, Hugo, Ângelo, Ariane, Anderson, Luís Henrique, pela convivência cooperativa.

Ao Tenente Fábio da Polícia Militar da Paraíba, por ter recuperado meu computador, roubado às vésperas da defesa de mestrado com a maioria dos dados aqui apresentados.

A todos que direta ou indiretamente me ajudaram.

Ao PRH-31, à ANP e à Petrobras, pelo apoio financeiro.

"A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro."
(Albert Einstein)

RESUMO

Carbonos ativados são materiais amorfos representados por uma distribuição de tamanho de poros (PSD) que usualmente reproduz a isoterma experimental de N₂ a 77 K. Presentemente esta distribuição é obtida com o uso do modelo de carbono ativado de placas paralelas de grafeno e isotermas calculadas por simulação molecular. Neste estudo avaliou-se a influência do uso de modelos de poros de carbono ativado mais realistas sobre a caracterização, bem como a possibilidade de representar o carbono ativado por uma PSD mínima constituída de apenas três poros. Isotermas de adsorção foram calculadas utilizando-se o algoritmo de Monte Carlo no ensemble grande canônico e comparadas com as isotermas experimentais de carbonos ativados comerciais. O método de deconvolução com mínimos quadrados não negativos foi utilizado para determinação das PSDs. Observou-se que modelos contendo fatores de heterogeneidade mostraram-se mais precisos que os modelos simplificados. Notou-se ainda que efetivamente o carbono ativado pode ser representado por uma PSD mínima de três poros sem perda significativa de precisão. Além disso, demonstrou-se que a distribuição mínima pode ser usada para elaborar modelos virtuais de carbono que são úteis no estudo de heterogeneidades. Finalmente propomos o uso da PSD mínima em substituição ao cálculo clássico de tamanho médio de poros.

Palavras-chave: Carbono ativado. Adsorção. Caracterização textural. Simulação molecular.

ABSTRACT

Activated carbons are amorphous materials represented by a pore size distribution (PSD) which usually reproduce the experimental isotherm of N₂ at 77 K. Presently, we obtain this distribution using the activated carbon slit-pore model and isotherms calculated by molecular simulation. In this study, we have evaluated the extent to which the use of more realistic activated carbon models influences on the characterization, as well as the possibility of representing the activated carbon by a minimum three-pore PSD. Adsorption isotherms were calculated using the Grand Canonical ensemble within the Monte Carlo method, and compared with experimental isotherms of commercial activated carbons. The deconvolution method with non-negative least squares was used to determine the PSDs. We observed that the models containing heterogeneity factors were more accurate than the simplified models, and that activated carbons could be well represented by a minimum three-pore distribution without significant loss of precision. Furthermore, we demonstrated that the minimum PSD could be applied to formulate virtual porous carbon models that are useful in the heterogeneity study. Finally, we propose the use of the minimum PSD to replace the classical calculations of average pore size.

Keywords: Activated Carbon. Adsorption. Textural characterization. Molecular Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Moléculas de um fluido em contato com um adsorvente.....	17
Figura 2 – Efeito do tratamento térmico sobre a estrutura molecular do carbono ativado.....	20
Figura 3 – Modelo Norit para a estrutura dos poros de CA.	20
Figura 4 – Classificação do formato das isotermas de adsorção segundo a IUPAC	21
Figura 5 – Efeito do fator de regularização sobre a PSD.	22
Figura 6 – Evolução energética de uma simulação com o método de Monte Carlo.	24
Figura 7 – Forças que compõe o potencial de Lennard-Jones.....	25
Figura 8 – Efeito sinergético dos campos gerados pelas paredes de um poro.....	25
Figura 9 – Conformação molecular do carbono ativado.	26
Figura 10 – Modelo de CA proposto por Kaneko.	27
Figura 11 – Modelo de CA proposto por Segarra e Glandt.....	28
Figura 12 – Modelo de CA proposto por Oberlin.	29
Figura 13 – Modelo de CA proposto por Tan e Gubbins.	29
Figura 14 – Modelo REG, Seaton <i>et al.</i> (1997).....	30
Figura 15 – Modelo NGCB, proposto por Do e Do.	31
Figura 16 – Resultados obtidos por Do e Do (2006).....	31
Figura 17 – Curva “L” para definição do fator de regularização crítico ($\alpha_{\text{Crítico}}$).....	35
Figura 18 – Isotermas de adsorção experimentais das amostras de CA.....	36
Figura 19 – Estrutura molecular de um carbono ativado hipotético.....	37
Figura 20 – Modelos de poros de CA.....	37
Figura 21 – Isotermas selecionadas do Kernel-A.....	38
Figura 22 – Isotermas selecionadas do Kernel-B.	39
Figura 23 – Exemplos de isotermas com diferentes regimes de preenchimento de poro.....	41
Figura 24 – Regimes de preenchimento de poros em diferentes tamanhos.....	42
Figura 25 – Construção do modelo virtual baseado no kernel mínimo.....	43
Figura 26 – PSDs obtidas com a deconvolução do kernel-A.	45
Figura 27 – Ajustes às isotermas experimentais: Maxsorb e WV 1050 com o kernel A.	47
Figura 28 – Ajustes às isotermas experimentais: Norit R1 e BPL com o kernel-A.	47
Figura 29 – Ajustes às isotermas experimentais: W1 e W2 com o kernel-A.	48
Figura 30 – Ajustes às isotermas experimentais: CF P10 e CF P15 com o kernel-A.	48
Figura 31 – PSD obtida com a deconvolução do kernel-A, para a amostra hipotética.	49
Figura 32 – Ajuste à isoterma simulada: CA hipotético com o kernel-A.....	49

Figura 33 – PSD do Maxsorb, obtida com a deconvolução do kernel-B.....	50
Figura 34 – Ajuste à isoterma experimental: Maxsorb com o kernel-B.....	51
Figura 35 – PSD do carbono ativado WV-1050, obtida com a deconvolução do kernel-B.....	51
Figura 36 – Ajuste à isoterma experimental: WV-1050 com o kernel-B.....	52
Figura 37 – PSD do carbono ativado Norit-R1, obtida com a deconvolução do kernel-B.....	52
Figura 38 – Ajuste à isoterma experimental: Norit-R1 com o kernel-B.....	53
Figura 39 – PSD do carbono ativado BPL, obtida com a deconvolução do kernel-B.....	53
Figura 40 – Ajuste à isoterma experimental: BPL com o kernel-B.....	54
Figura 41 – PSDs obtidas com a deconvolução do kernel-B, para amostras W1 e W2.....	54
Figura 42 – Ajustes às isotermas experimentais: W1 e W2 com o kernel-B.....	55
Figura 43 – PSDs obtidas com a deconvolução do kernel-B, para amostras CF P10 e P15	56
Figura 44 – Ajustes às isotermas experimentais: CF-P10 e CF-P15 com o kernel-B.....	56
Figura 45 – PSD do carbono hipotético, obtida com a deconvolução do kernel-B.....	57
Figura 46 – Ajuste à isoterma experimental: CA hipotético com o kernel-B.....	57
Figura 47 – PSDs dos carbonos Maxsorb e WV-1050, obtida com os kernels-Teste.....	59
Figura 48 – Ajustes às isotermas experimentais: Maxsorb e WV 1050 com o kernel-Teste..	59
Figura 49 – Ajuste à isoterma experimental: WV-1050 com o Kernel-3.....	60
Figura 50 – VPC simplificado do WV-1050; Experimental vs. simulada.....	61
Figura 51 – Carregamento de poros em quatro pontos de pressão.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros do potencial de LJ para o N ₂ em CA.....	32
Tabela 2 – Propriedades texturais e materiais precursores das amostras selecionadas.....	36
Tabela 3 – Tamanhos de poros, Hcc, presentes nos kernels.....	38
Tabela 4 – Resumo dos kernels utilizados.	44
Tabela 5 – Volume total de poros, valores experimentais e obtidos com o kernel-A.	45
Tabela 6 – Erros residuais dos ajustes com os kernels A e B.....	58
Tabela 7 – Tamanhos de poros selecionados para compor os kernels-teste.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Brunauer-Emmet-Teller.
CA	Carbono Ativado.
CMSs	Peneiras Moleculares de Carbono (do termo em inglês: <i>Carbon Molecular Sieves</i>).
GCMC	Método de Monte Carlo no ensemble Grande Canônico (do termo em inglês: <i>Grand Canonical Monte Carlo</i>).
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (em inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>).
PSD	Distribuição de tamanhos de poros (do termo em inglês: <i>Pore Size Distribution</i>).
REG	Modelo <i>Randomly Etched Graphite</i> .
VPC	Modelo Virtual de Carbono Condensado (do termo em inglês: <i>Virtual Porous Carbon</i>).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Importância do Tema	14
1.2 Problemática da pesquisa.....	15
1.3 Objetivos.....	15
1.3.1 Objetivo Geral.....	15
1.3.2 Objetivos Específicos.....	15
1.4 Organização dos capítulos seguintes	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Adsorção	17
2.2 Carbono Ativado.....	18
2.3 Caracterização Textural	20
2.4 Simulação Molecular	23
2.5 Modelos virtuais de carbono condensado	26
3 MÉTODOS E MODELOS	32
3.1 Métodos	32
3.1.1 Simulação Molecular.....	32
3.1.2 Caracterização Textural.....	32
3.2 Amostras de Carbono Ativado.....	35
3.3 Modelos Moleculares.....	37
3.3.1 Modelo virtual de poros atacados.....	37
3.3.2 Modelo virtual baseado em um kernel mínimo.....	40
3.3.2.1 Regimes de preenchimento de poros	40
3.3.2.2 Obtenção do kernel mínimo	42
3.3.2.3 Construção do modelo virtual.....	42
3.3.3 Kernels utilizados.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45

4.1 Caracterização textural com o modelo clássico	45
4.1.1 Amostras de CA	45
4.1.2 Amostra de carbono ativado hipotético.....	49
4.2 Caracterização textural com modelo atacado	50
4.2.1 Maxsorb.....	50
4.2.2 WV-1050.....	51
4.2.3 Norit-R1	52
4.2.4 BPL.....	53
4.2.5 Carbonos com o mesmo precursor	54
4.2.5.1 W1 e W2.....	54
4.2.5.2 CF-P10 e CF-P15	55
4.2.6 Modelo de carbono ativado hipotético	56
4.2.7 Avaliação dos Erros Residuais.....	58
4.2.8 Influência da quantidade de tamanhos de poros.....	58
4.3 Kernel mínimo e modelo virtual simplificado	60
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1 INTRODUÇÃO

1.1 Importância do Tema

Carbono ativado (CA) é um dos principais representantes da classe de materiais carbonosos, tais como grafeno, nanotubos e peneiras moleculares de carbono. Este material é caracterizado pela elevada área superficial e porosidade desenvolvida, que lhe confere excelente capacidade adsorptiva. O custo relativamente baixo e a abundância de matéria-prima, associados às características texturais, compõem os principais fatores que influenciam na sua viabilidade técnica e econômica.

Dentre as aplicações industriais de CA podem-se citar a estocagem de gases combustíveis, separação de gases em química fina, tratamento de efluentes líquidos, sequestro de gás carbônico, clarificação e desodorização de produtos alimentícios. A aplicabilidade de um carbono ativado, e com isso o seu valor comercial, está associada às suas características texturais, que dependem da natureza do material precursor e do processo de ativação ao qual foi submetido (DABROWSKI, 2001; MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

A distribuição de tamanhos de poros (PSD, do inglês: *Pore Size Distribution*) é a principal informação textural de um CA, a partir dela é possível definir as demais informações relevantes a respeito da amostra, tais como volume de microporos e área superficial. Técnicas para extrair a PSD a partir da isoterma de adsorção de uma molécula-sonda via simulação molecular vem sendo utilizadas com êxito em substituição aos modelos fenomenológicos (DAVIES *et al.*, 1999; RAVIKOVITCH *et al.*, 2000).

Para realizar a simulação molecular de CA, deve-se definir o seu modelo molecular adequado. A estrutura do CA não é bem definida, podendo ser compreendida como uma combinação de poros formados por folhas de grafeno, interconectados e distribuídos aleatoriamente (BANSAL e GOYAL, 2005; MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Modelos moleculares simplificados são definidos a partir da consideração de que as folhas de grafeno que compõem os poros são perfeitas e paralelas (TAN e GUBBINS, 1992), além de desconsiderar os efeitos de bordas e de interconectividade.

Uma forte tendência atual é a de aproximar os modelos moleculares às condições reais da amostra, os chamados modelos virtuais de carbono condensados, VPC (BIGGS e BUTS, 2006). Tais modelos vão além do modelo convencional de fendas paralelas de folhas de grafeno e buscam incorporar efeitos de heterogeneidade geométrica, topológica e química

que caracterizam os carbonos ativados reais (DAVIES e SEATON, 1998; DO e DO, 2006; AZEVEDO *et al.*, 2010; LUCENA *et al.*, 2010a; OLIVEIRA *et al.*, 2012).

A PSD é obtida através da combinação linear de um banco de isotermas simuladas de poros de diferentes tamanhos (kernel) de forma a reproduzir a isoterma experimental de N₂ a 77 K. É comum encontrar na literatura kernels compostos por até 100 isotermas simuladas, contudo, ao tentar simular sistemas mais complexos, como misturas, esta grande quantidade de tamanhos de poros se torna um fator complicador, pois demanda um imenso esforço computacional. É interessante buscar uma metodologia que utilize um kernel mínimo, contendo apenas os tamanhos de poros representativos da amostra.

1.2 Problemática da pesquisa

O modelo molecular simplificado do CA, formado por folhas perfeitas de grafeno muitas vezes não é capaz de reproduzir com precisão o comportamento adsorptivo de algumas amostras, de modo que modelos moleculares mais realistas devem ser analisados. Por outro lado, a grande quantidade de isotermas de diferentes tamanhos de poros disponíveis no kernel pode adicionar complicações à modelagem do CA, de modo que modelos que levem em conta apenas tamanhos de poros representativos podem ser mais aplicáveis.

1.3 Objetivos

1.3.1 *Objetivo Geral*

Aperfeiçoar o procedimento de caracterização textural via simulação molecular de carbonos ativados através do desenvolvimento de modelos moleculares que levam em conta fatores de heterogeneidade, bem como propor um modelo formado por um número reduzido de tamanho de poros representativos que seja capaz de reproduzir o comportamento adsorptivo de uma amostra real.

1.3.2 *Objetivos Específicos*

- Aplicar técnicas de simulação molecular para caracterização textural de amostras a partir de suas isotermas de adsorção experimentais.

- Propor um modelo molecular de carbono ativado que leve em consideração imperfeições nas folhas de grafeno que compõem os poros.
- Desenvolver um modelo composto de um número mínimo de isotermas simuladas de um kernel que seja capaz de representar uma amostra de carbono ativado sem perdas significativas de precisão.

1.4 Organização dos capítulos seguintes

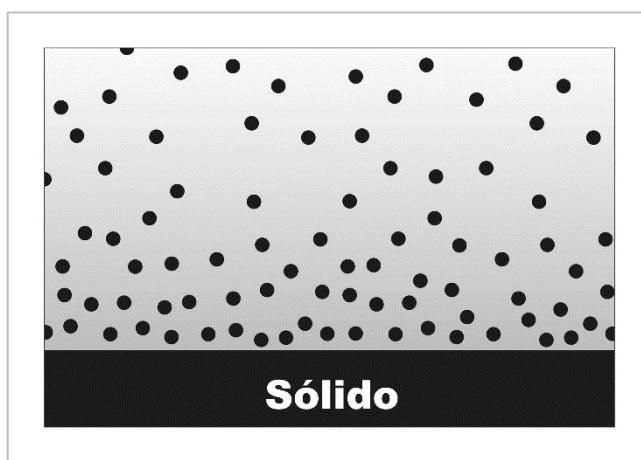
O capítulo 2 descreve a fundamentação teórica a respeito dos temas abordados neste trabalho. O capítulo 3 traz o detalhamento das técnicas computacionais utilizadas para a simulação molecular e para a caracterização textural das amostras, em seguida apresenta as características texturais das amostras a serem analisadas e suas respectivas isotermas experimentais de adsorção e trata a respeito dos modelos de poros de carbono ativado que serão utilizados. O capítulo 4 reúne os resultados obtidos e as discussões referentes a estes resultados. O capítulo 5 contém as conclusões a respeito deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Adsorção

De acordo com Dabrowski (2001), a adsorção pode ser definida como um incremento na concentração de uma dada substância nas regiões próximas a uma interface, o tipo de adsorção pode ser definido de acordo com a natureza da interface: líquido-gasoso, líquido-líquido, sólido-líquido, sólido-gasoso. Os de maior importância industrial são sólido-gasoso e sólido-líquido. A Figura 1 demonstra o incremento na densidade de moléculas de um fluido na proximidade de um sólido.

Figura 1 – Moléculas de um fluido em contato com um adsorvente.



Desde a antiguidade a humanidade utiliza os princípios da adsorção para variados fins. Os egípcios, por exemplo, utilizavam tabletes de argila, com escrituras supostamente mágicas, que deveria ser disperso na água antes do consumo. Atualmente sabe-se que este é um bom tratamento para doenças relacionadas à água contaminada (ROBENS, 1994). Provavelmente uma das mais antigas referências à adsorção seja em uma passagem na Bíblia, em que um experimento sobre adsorção é descrito (BÍBLIA, Juízes, 6, vv. 36-40).

Scheele em 1773 e Fontana em 1777 reportaram observações a respeito da utilização de carvão e argila para captura de gases. O termo adsorção foi proposto por Bois-Reymond, e introduzido na literatura por Heinrich Kayser somente em 1881 para descrever o fenômeno que ocorre na superfície do sólido, em oposição ao termo absorção, que se refere ao interior do sólido (DABROWSKI, 2001).

Yang (2003) reporta os diversos seguimentos da indústria atual em que a adsorção pode ser aplicada com viabilidade técnica e econômica: separação de parafinas, separação dos gases constituintes do ar, purificação de hidrogênio, estocagem de gases combustíveis, separação olefinas/parafinas, separação nitrogênio/metano, dessulfurização e desaromatização de frações de hidrocarbonetos, entre outras aplicações. Impulsionada pelas preocupações ambientais e novas aplicações, a demanda por materiais adsorventes tende a aumentar nos próximos anos e a cada dia novos adsorventes são desenvolvidos, como é o caso das estruturas metalorgânicas (MOFs), que apresentam enorme potencial.

As forças intermoleculares que regem a adsorção podem ser de natureza polar (eletrostática) ou apolar (van der Waals), ou efetivamente pode ocorrer uma reação química entre as moléculas do fluido e do sólido. Os casos em que as forças intermoleculares regem a adsorção são chamados processos de fisissorção, quando ocorre reação química utiliza-se o termo quimissorção. Processos de fisissorção são reversíveis por natureza e normalmente exotérmicos. Os mecanismos de quimissorção são mais comuns em processos catalíticos e, diferentemente da fisissorção, ocorrem apenas em monocamada (DABROWSKI, 2001).

O incremento na concentração de partículas fluidas gerado pela presença do sólido, denominado concentração em excesso, deve ser calculado pela diferença entre a concentração total das partículas na presença do sólido e a concentração no seio do fluido, região onde os efeitos de campo de força relacionados ao sólido não mais influenciam. A concentração em excesso, ou simplesmente o excesso, é função basicamente da natureza dos compostos envolvidos (interações intermoleculares), da concentração do adsorbato (ou pressão parcial do adsorbato, no caso do fluido ser um gás) e da temperatura do sistema. Por este motivo o equilíbrio pode ser representado através da curva isobárica ou da curva isotérmica (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; RUTHVEN, 1984).

A isóbara de adsorção é obtida variando-se a temperatura do sistema à pressão constante, para cada temperatura tem-se a quantidade adsorvida. A isoterma de adsorção é obtida com o procedimento inverso, a pressão do sistema varia e a temperatura é mantida constante, o processo isotérmico é mais prático e por isso mais utilizado (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

2.2 Carbono Ativado

Carbono ativado, termo traduzido do inglês: *Activated Carbon*, muitas vezes apresentado como carvão ativado, é um dos materiais adsorventes conhecidos há mais tempo

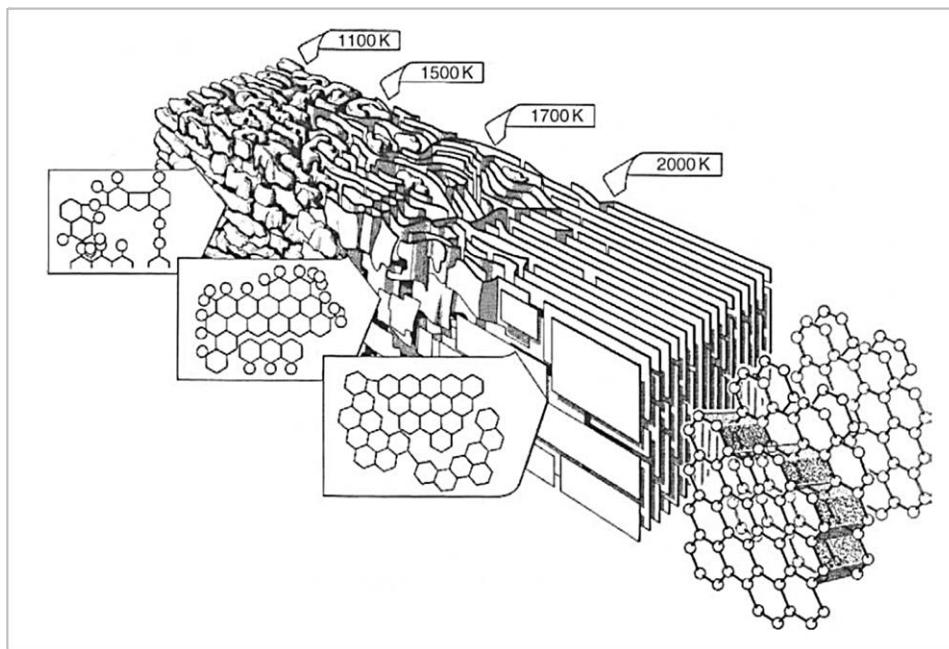
e um dos mais importantes da atualidade. As propriedades deste material, na forma de madeira carbonizada, são conhecidas desde a antiguidade. Os egípcios, já em 1500 a.C., o utilizavam para fins medicinais e agente purificante (BANSAL e GOYAL, 2005), Hipócrates, o pai da medicina, pode ter utilizado carvão para tratamentos médicos (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Atualmente, cerca de 60% das aplicações industriais envolvendo adsorção utilizam este material (DABROWSKI, 2001).

A versatilidade do CA é garantida pela imensa variedade de características que podem ser parcialmente controladas durante o processo de síntese. Uma grande gama de carbono ativado pode ser produzida, suas aplicações variam desde um simples filtro doméstico de purificação de água até recheios de torres de adsorção utilizadas em indústrias de química fina (YANG, 2003).

Os principais pré-requisitos para uma boa fonte de matéria-prima para produção de CA é apresentar composição molecular rica em carbono, resistência mecânica adequada e porosidade natural. Madeira, sementes e cascas de frutos, bagaço da cana de açúcar, dentre outros produtos de origem vegetal podem servir como base para produção de CA. Outros materiais precursores podem ser: resíduos industriais, coque do petróleo e até ossos de animais. O custo relativamente reduzido e a abundância de matéria-prima, associados às características texturais, compõem os principais fatores que influenciam na viabilidade técnica e econômica deste material como adsorvente e suporte de catalisador (DABROWSKI, 2001; YANG, 2003; MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

O carbono ativado não é encontrado de forma natural, deve ser sintetizado e sua produção é composta basicamente por duas etapas: carbonização e ativação. A primeira etapa consiste em carbonizar a matéria-prima pré-condicionada na presença de uma atmosfera inerte, cuja função principal é remover a maior parte dos heteroátomos e promover um rearranjo molecular dos átomos de carbono que compõem a estrutura do CA. A Figura 2 demonstra o efeito da temperatura sobre o arranjo molecular do material precursor. Com relação à ativação, esta pode ser química ou física e tem como objetivo desenvolver a porosidade do material. Na Figura 3 pode-se perceber uma porosidade incipiente antes da etapa de ativação (Figura 3 – a). Após a ativação uma parte das paredes que compunham o poro é removida (as estruturas mais claras da Figura 3 – b representam as paredes que foram removidas), desenvolvendo desta forma a porosidade do material. No processo de ativação química utilizam-se reagentes, ácidos ou alcalinos, para o desenvolvimento da porosidade. O processo de ativação física exige presença de atmosfera oxidante e temperaturas elevadas (YANG, 2003; BANSAL e GOYAL, 2005; MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Figura 2 – Efeito do tratamento térmico sobre a estrutura molecular do carbono ativado.



Fonte: Adaptado de Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006).

Figura 3 – Modelo Norit para a estrutura dos poros de CA: (a) porosidade natural, (b) porosidade desenvolvida após a ativação.



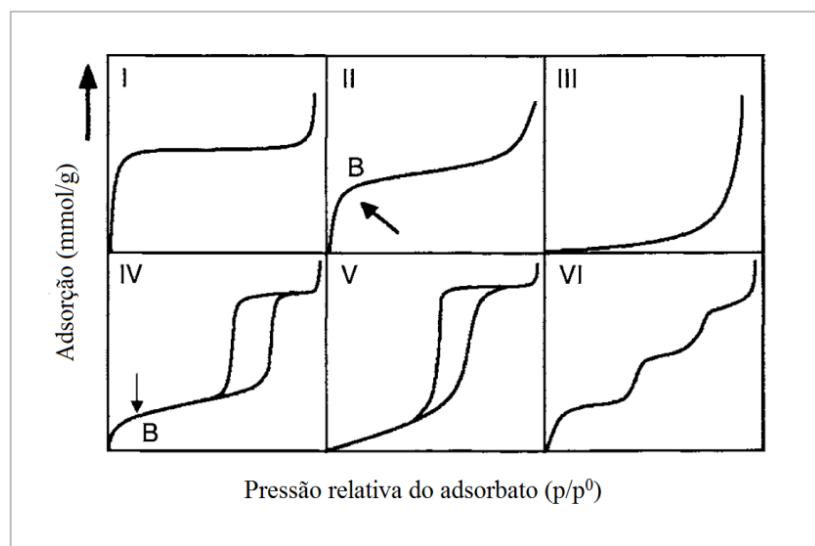
Fonte: Adaptado de Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006).

2.3 Caracterização Textural

A isoterma de adsorção de uma dada molécula-sonda carrega muita informação a respeito de um adsorvente. Esta curva, cujo formato é característico da superfície do material,

relaciona concentração de equilíbrio do adsorbato na fase adsorvida com a sua concentração no seio do fluido (no caso da adsorção em fase gasosa, a concentração na fase fluida é dada pela pressão parcial do adsorbato). É tarefa do pesquisador decodificar a isotermas de adsorção e traduzi-la em informações superficiais. Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006) apresenta uma classificação para as isotermas de adsorção segundo a IUPAC, dividido em seis grupos definidos de acordo com o seu formato característico (Figura 4).

Figura 4 – Classificação do formato das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.



Fonte: Adaptado de Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006).

As isotermas Tipo-I atingem valor máximo de adsorção sem que haja inflexão, são característicos de materiais que contem microporosidade elevada. As isotermas Tipo-II mostram inflexão na região de 10% da pressão de saturação e uma elevação acentuada em torno de 90%, são característicos de materiais microporosos. O Tipo-III apresenta curvas convexas, características de adsorção em sítios de adsorção fracos. As isotermas Tipo-IV se assemelham com as Tipo-II, contudo há formação de histerese, e característico de adsorventes mesoporosos. O Tipo-V é característico de sítios de adsorção com baixa energia com superfície homogênea mesoporosa. As isotermas Tipo-VI são características de superfícies extremamente homogêneas.

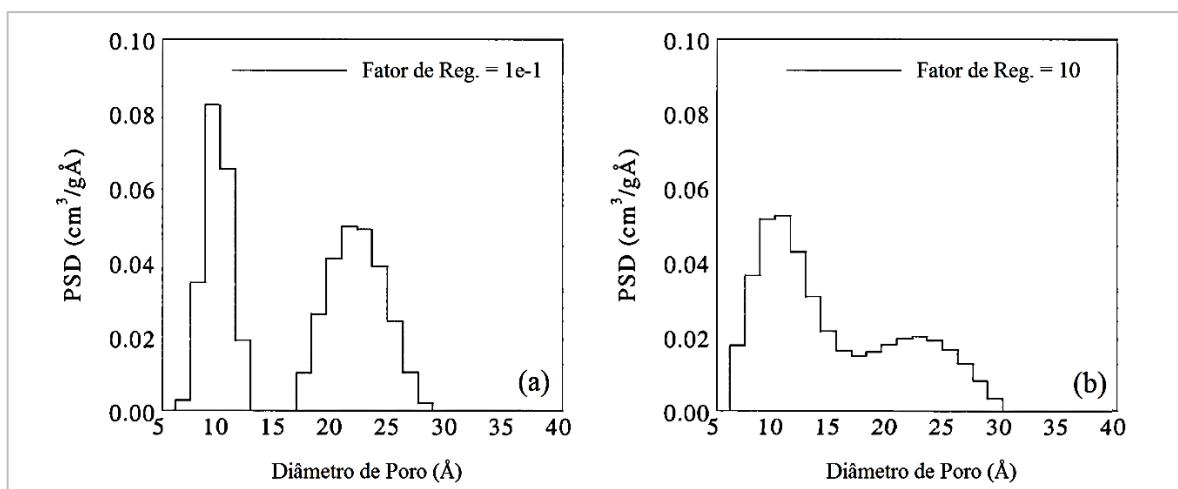
Segundo Roque-Malherbe (2007) os parâmetros que caracterizam um adsorvente poroso são: área superficial específica [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$], volume total de poros [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$], volume de microporos [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$] e a distribuição de tamanhos de poros (PSD). A PSD é uma representação gráfica da derivada de volume de poros (V) [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$] pelo tamanho de poro por tamanho de poro (H) [\AA], ou seja: dV/dH [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-1}$] (Figura 5).

Para obtenção de informações mais detalhadas, é comum a utilização de modelo fenomenológicos baseados na teoria de Dubinin do preenchimento de volume de poros. As equações de Dubinin-Radushkevitch, Dubinin-Astakhov e Dubinin-Stoeckli utilizam correlações empíricas para a energia de adsorção e a distribuição de tamanhos de poro. O modelo de Hovath-Kawazoe correlaciona a variação na energia interna durante a adsorção com a média do potencial dentro do poro, considerando as interações fluido-fluido e sólido-fluido (RAVIKOVITCH et al., 2000).

Embora ainda sejam bastante utilizados, estes modelos possuem erros associados a incertezas fenomenológicas. Técnicas de modelagem molecular podem ser aplicadas à caracterização textural, de maneira mais eficiente. Ravikovitch *et al.* (2000) descrevem uma metodologia de obtenção da distribuição de tamanhos de poros (PSD) baseada na comparação de isotermas experimentais com coleções de isotermas simuladas obtidas para diferentes tamanhos de poros. Estas coleções (Kernels) são obtidas por simulação molecular.

Davies e Seaton (1998) utilizaram uma metodologia de deconvolução de um kernel de isoterma simuladas, com ajuste por mínimos quadrados não negativos com fator de regularização. Esta regularização visa obter distribuições mais estáveis e menos dependentes do gás sonda, a metodologia de cálculo será detalhada mais adiante. A magnitude da suavização, valor do termo de regularização, deve ser suficiente para tornar a PSD mais estável, porém não deve ser grande ao ponto de afastá-la dos dados experimentais do CA. Duas PSD obtidas com diferentes fatores de regularização para uma mesma amostra, obtidas por Davies e Seaton (1998), são ilustrados na Figura 5, onde se nota um ganho de suavização com o incremento no fator de regularização.

Figura 5 – Efeito do fator de regularização sobre a PSD. Fator de Reg.: (a) 0,1 e (b) 10.



Fonte: Adaptado de Davies e Seaton (1998).

2.4 Simulação Molecular

Simulação molecular consiste em reproduzir fenômenos a nível atômico e aplicar princípios da mecânica estatística para prever o comportamento de sistemas macroscópicos. Este tipo de simulação permite acesso a informações de difícil ou impossível acesso por rota experimental, tais como mecanismo de reação, processos de difusão, fenômenos de adsorção e predição de comportamento de fase em condições extremas (ALLEN e TILDESLEY, 1991, FRENKEL e SMIT, 2002).

Alguns autores discutem a qual ramo da ciência a modelagem molecular pode pertencer. Maginn (1997) levanta o seguinte questionamento: “Simulação é teoria ou experimento?”, Coutinho (2000) demonstra que é possível observar elementos de estudo teórico e de experimentação ao se realizar uma simulação. Estes dois autores concordam com a classificação da modelagem e simulação molecular como um terceiro ramo da ciência, algo entre experimento e teoria.

Basicamente utilizam-se duas abordagens para a simulação molecular: métodos determinísticos (Dinâmica Molecular) e métodos estocásticos (Monte Carlo). A dinâmica molecular consiste em integrar as equações de movimento para os átomos que compõem o sistema, considerando as forças atuantes, apresenta forte aplicabilidade em simular sistemas de natureza dinâmica (MAGINN, 1997).

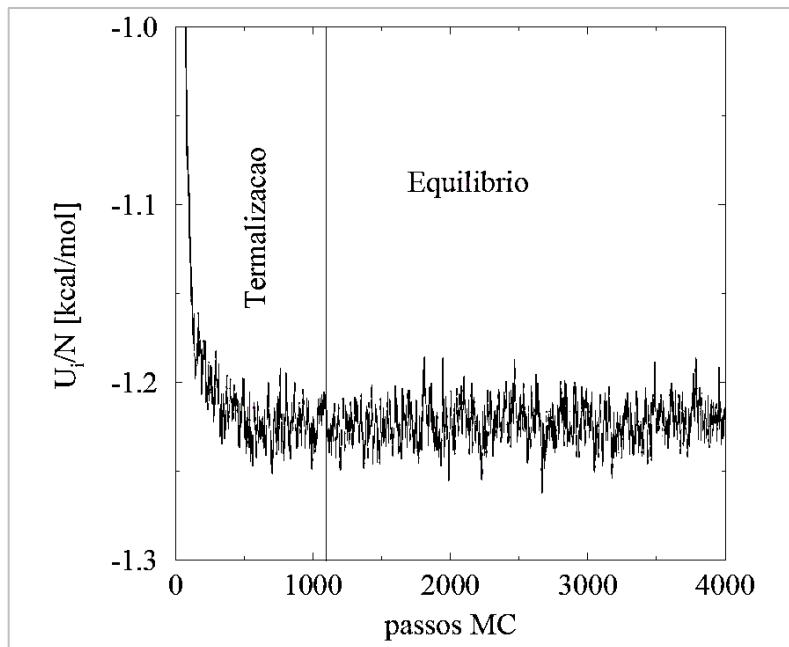
O método de Monte Carlo (MC) consiste em gerar aleatoriamente sucessivos estados acessíveis de um determinado sistema, aplicando-se uma função de probabilidade de modo que os estados mais prováveis sejam mais acessados (ALLEN e TILDESLEY, 1991). O nome Monte Carlo remete às características aleatórias do método, semelhantes às dos jogos de azar em cassinos, e tem origem no algoritmo descrito por Metropolis (1953).

À medida que são gerados os estados acessíveis do sistema, a evolução energética pode ser analisada (Figura 6). Observam-se claramente duas regiões distintas, uma caracterizada pelo decaimento energético, chamada de região de tematização, e outra em que os valores de energia do sistema oscilam em torno de uma média, chamada de região de equilíbrio. Para determinar a conformação média do sistema são descartados os pontos da região de tematização, sendo calculada a média das configurações apenas da região de equilíbrio (ALLEN e TILDESLEY, 1991; COUTINHO, 2000).

Em simulações envolvendo variação de massa no interior do sistema, como é o caso da adsorção, utiliza-se o método de Monte Carlo no ensemble Grande Canônico (GCMC). Tal método utiliza três movimentos básicos para gerar os estados acessíveis do

sistema: criação-destruição, rotação e translação de moléculas, aplicando a distribuição de Boltzman para descrever a probabilidade do sistema e as equações de campo de força para calcular a energia do sistema (COUTINHO, 2000).

Figura 6 – Evolução energética de uma simulação com o método de Monte Carlo.



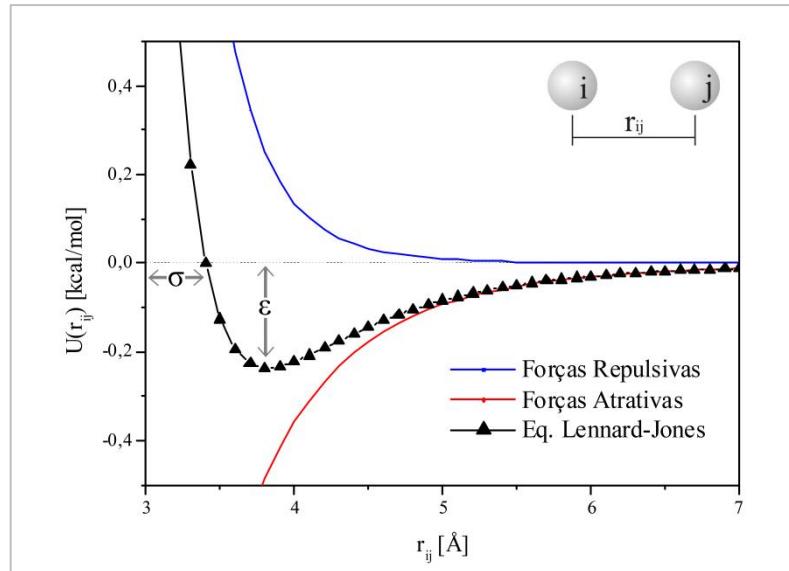
Fonte: Adaptado de Coutinho (2000).

Para quantificar as interações entre as moléculas de adsorbato e adsorvente, utiliza-se a equação de campo de força. O potencial descrito por Lennard-Jones (1937) é a equação de campo de força mais utilizada para descrever as interações intermoleculares (Equação 1).

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

O parâmetro ϵ_{ij} se refere à energia de interação entre as moléculas (modulo do valor mínimo de energia potencial) e o σ_{ij} representa o parâmetro geométrico da interação (distância onde o potencial é nulo). O potencial atrativo, de longo alcance, termo elevado à potência 6, é causado por correlações entre as nuvens eletrônicas que rodeiam os átomos. O potencial repulsivo, de curto alcance, termo elevado à potência 12, é causado pela repulsão eletrostática entre os átomos (COUTINHO, 2000). Na Figura 7 podem ser vistos os efeitos individuais destes dois termos, bem como o potencial total.

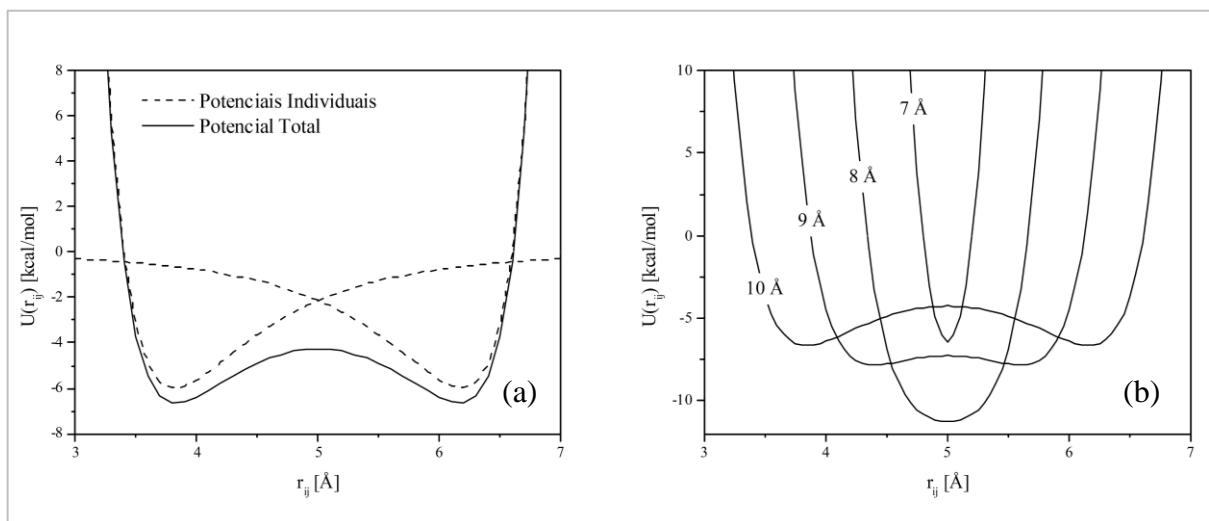
Figura 7 – Forças que compõe o potencial de Lennard-Jones.



Fonte: Adaptado de Silvino (2011).

Os mecanismos de adsorção em poros se distinguem da adsorção em superfície devido a um efeito sinérgico entre os potenciais gerados individualmente pelas superfícies que delimitam o poro (Figura 8). Por este motivo a adsorção em materiais que apresentam grande quantidade de poros é elevada e o volume total de poros e de microporos são características críticas para os adsorventes (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Figura 8 – Efeito sinergético dos campos gerados pelas paredes de um poro: (a) influência dos potenciais individuais; (b) influência do tamanho de poro.

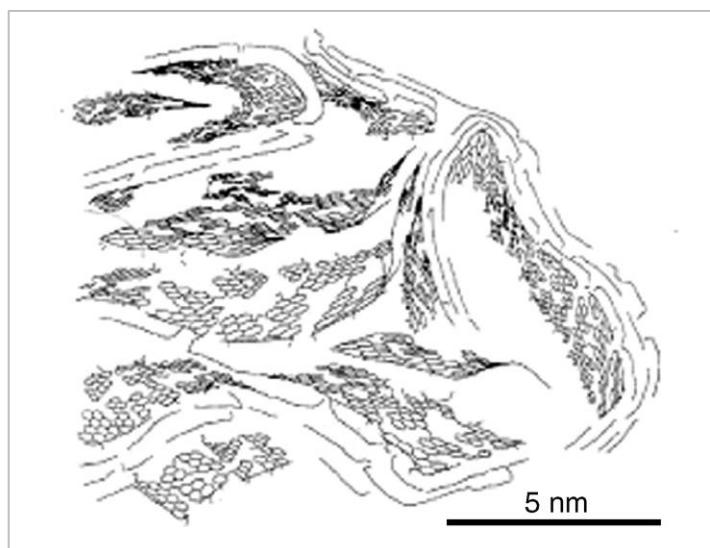


Fonte: Adaptado de Silvino (2011).

2.5 Modelos virtuais de carbono condensado

Para uma melhor compreensão do modelo molecular de carbono ativado, deve-se recordar que durante o seu processo de produção inicialmente é removido a maioria dos átomos que não são carbonos, através de uma decomposição térmica. Em seguida, a porosidade natural do material é desenvolvida, promovendo o surgimento de novos poros. Com isto, o que sobra na estrutura é principalmente carbono, que, devido aos efeitos térmicos, tende a se arranjar na forma de empilhamento de folhas de grafeno interconectadas de maneira aleatória (Figura 9). Os interstícios compreendidos entre as folhas de grafeno formam os poros, cujos tamanhos variam de poucos angstrons até dezenas de nanômetros (BANSAL e GOYAL, 2005; BURCHELL, 1999; FURIMSKY, 2008; MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Figura 9 – Conformação molecular do carbono ativado.



Fonte: Adaptado de Furimsky (2008).

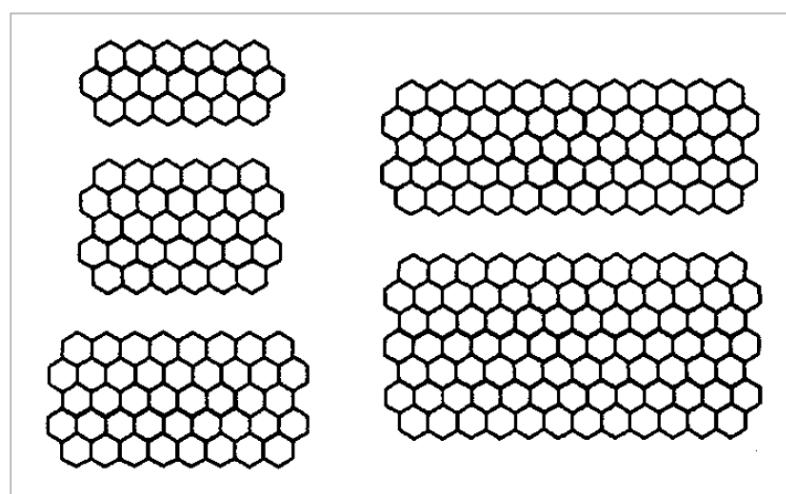
O carbono ativado não é completamente amorfo, todavia apresenta estruturas microcristalinas, uma vez que é formado por folhas de grafeno. Conhecida a estrutura molecular, é fácil ver que o carbono ativado pode ser aproximado por uma combinação de poros formados por placas de grafeno de diferentes tamanhos orientadas aleatoriamente (BANSAL e GOYAL, 2005).

Definir um modelo molecular capaz de reproduzir o comportamento adsorptivo de uma amostra é um procedimento crítico para caracterizá-la e realizar simulação molecular. Modelos clássicos constam de fendas formadas por placas paralelas e perfeitas de grafeno

(TAN e GUBBINS, 1992; KANEKO *et al.*, 1992). Estes modelos, chamados de geometria *slit-pores*, são amplamente utilizados em procedimentos para simulação de materiais carbonosos, contudo, não são capazes de reproduzir algumas particularidades de amostras mais heterogêneas. Frutuoso (2010) destaca quatro modelos clássicos: Kaneko *et al.* (1992), Segarra e Glandt (1994), Oberlin (1989) e Tan e Gubbins (1992).

O modelo proposto por Kaneko *et al.* (1992) baseia-se na teoria da microcristalinidade proposta neste mesmo trabalho, que parte do princípio de que a estrutura do CA consiste em aglomerados de microcristais formados por folhas de grafite com diferentes números de átomos de carbono (Figura 10). Este modelo teve como foco explicar a elevada área superficial de alguns materiais carbonosos, obtida pelo método BET. Segundo Kaneko e seus colaboradores a adsorção também ocorre nas bordas dos microcristais, de modo que estas regiões devem ser contabilizadas no cálculo da área. Uma placa infinita de grafeno (sem bordas) tem área superficial total de 2630 m²/g, esta deveria ser a área superficial máxima de um material carbonoso. Por outro lado, algumas amostras apresentam área superficial superiores a este valor. Se forem consideradas as bordas dos aglomerados microcristalinos, esta área pode atingir valores bem maiores, por exemplo, um modelo formado por microcristais de 56 átomos de carbono possui área superficial de 5800 m²/g. Contudo, por levar em consideração algumas estruturas que não existem em carbonos reais, este modelo falha ao tentar descrever os efeitos de uma rede de poros.

Figura 10 – Modelo de CA proposto por Kaneko.

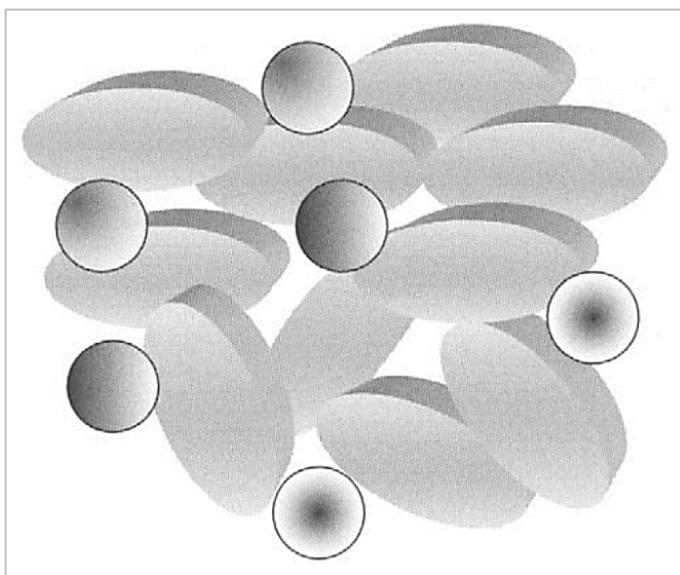


Fonte: Adaptado de Kaneko *et al.* (1992).

Segarra e Glandt (1994) utilizaram uma metodologia de Monte Carlo reversa, onde simulações computacionais são utilizadas para interpretar dados analíticos estruturais,

construindo estruturas baseadas em pilhas de folhas de grafeno em formato de discos cilíndricos com diferentes números de folhas (Figura 11). Durante a construção computacional, são levados em consideração os diâmetros e espessuras dos discos, a densidade do arranjo e polaridade das arestas, aplica-se uma metodologia de Monte Carlo, no ensemble canônico para minimizar a célula, variando o posicionamento dos discos. Este modelo não é muito útil, pois se restringe a ajustar uma estrutura a dados experimentais.

Figura 11 – Modelo de CA proposto por Segarra e Glandt.



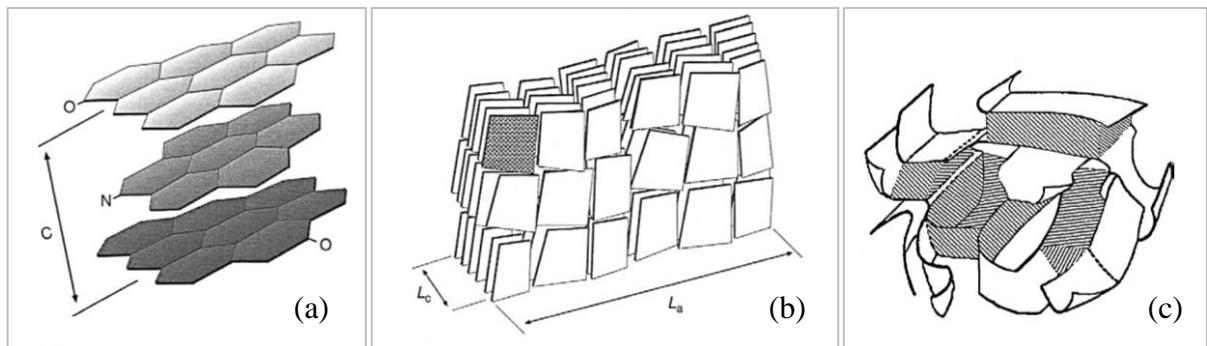
Fonte: Adaptado de Segarra e Glandt (1994).

O modelo de Oberlin (1989) deriva de estudos utilizando técnicas de microscopia eletrônica, utilizando três níveis estruturais, utilizando o conceito de estruturas básicas de placas de grafeno (Figura 12 – a) aglomeradas para formar uma estrutura intermediária mais complexa (Figura 12 – b). A combinação destes aglomerados, dispostos de forma aleatória, dá origem à forma final do modelo (Figura 12 – c). Embora represente a porosidade melhor que o modelo de Kaneko *et al.* (1992), este modelo gera aglomerados de microcristais de grafite muito espessos e incompatíveis com observações experimentais.

O modelo molecular clássico mais aceito é o de Tan e Gubbins (1992), que aproxima uma superfície carbonosa por um empilhamento de placas paralelas e perfeitas de grafeno (Figura 13 – a). A região formada entre dois grupos de empilhamentos dá origem a um poro (Figura 13 – b) de modo que a placa mais externa representa a camada superficial do poro e as demais representam a porção interna da estrutura do CA. De duas a quatro placas de grafeno são utilizadas para cada lado do poro, a introdução de uma quinta placa não apresenta

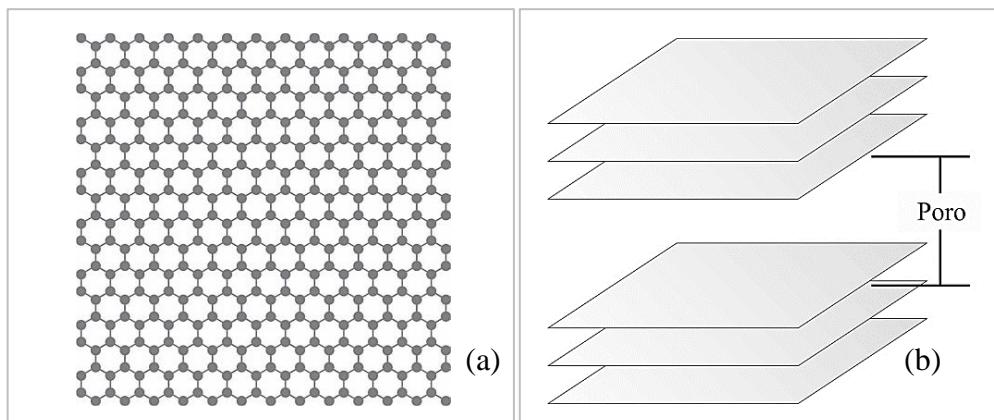
efeito considerável sobre o potencial atuante nas moléculas de adsorbato. Este modelo é denominado de geometria *slit-pore*.

Figura 12 – Modelo de CA proposto por Oberlin: (a) estrutura básica, (b) estruturas intermediárias e (c) estrutura final.



Fonte: Adaptado de Oberlin (1989).

Figura 13 – Modelo de CA proposto por Tan e Gubbins: (a) placa perfeita de grafeno e (b) fenda formada por placas paralelas de grafeno.

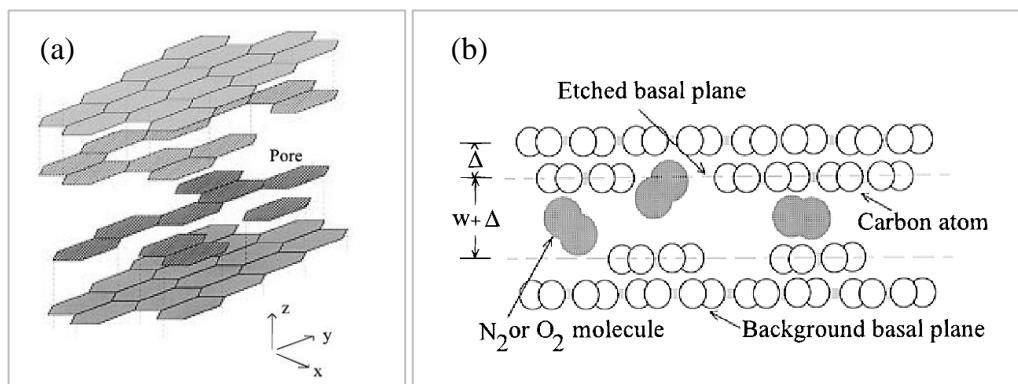


Fonte: Adaptado de Silvino (2011).

A estrutura do CA é então modelada por uma combinação de poros de geometria *slit*, com diferentes tamanhos. Este modelo possui bom desempenho em diversas aplicações, porém não é capaz de prever alguns comportamentos de amostras reais de CA. Pesquisas recentes (AZEVEDO *et al.*, 2010; LUCENA *et al.*, 2010a; OLIVEIRA *et al.*, 2013) apontam para a necessidade de novas considerações a respeito deste modelo simplificado. Os chamados Modelos Virtuais de Carbono Condensado (VPCs) incorporam fatores de heterogeneidade geométricos, topológicos e químicos ao modelo *slit-pore*, tais como rachaduras, furos, poços e distorções nas placas de grafeno.

Seaton *et al.* (1997) realizaram estudos a respeito do mecanismo de difusão de oxigênio e nitrogênio em peneiras moleculares de carbono (CMSs) utilizando técnicas de dinâmica molecular para levantamento da difusividade. Neste estudo observou-se que modelos de CMSs utilizando superfícies carbonosas não estruturadas (planos grafíticos perfeitos) geram valores de difusividade muito superiores ao que se esperava. A explicação para esta diferença foi atribuída à possível presença de orifícios nas superfícies da estrutura real, que dificultam a passagem das moléculas fluidas e que foram desconsiderados nos modelos moleculares utilizados até então. Os autores propuseram um novo modelo molecular para a estrutura do CMSs, consistindo na “corrosão” aleatória das placas que compunham a superfície. Tal modelo foi então denominado: *Randomly Etched Graphite* (REG) (Figura 14).

Figura 14 – Modelo REG, Seaton *et al.* (1997): (a) placas corroídas e (b) vista lateral.



Fonte: Adaptado de Seaton *et al.* (1997).

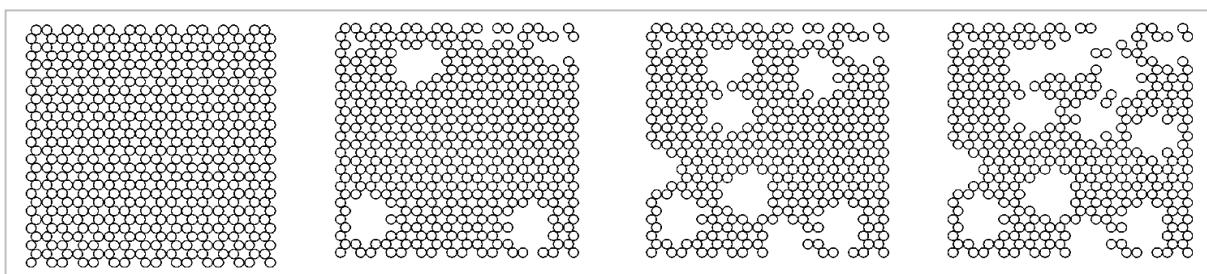
As imperfeições contidas no modelo REG atuaram como armadilhas para os átomos que estariam se difundindo na direção paralela aos planos de grafite, oferecendo uma maior resistência em comparação ao modelo de planos perfeitos, reduzindo os valores difusividade calculados, de modo que reproduziram melhor os dados experimentais.

Lucena *et al.* (2010a) avaliou a utilização de modelos de poros atacados sobre a PSD gerada, obtendo melhorias nos ajustes das isotermas experimentais. Oliveira *et al.* (2013) obtiveram resultados interessantes com o uso de uma variante do modelo REG, obtido com a deposição aleatória de átomos de carbono sobre as folhas de grafeno que compunham o poro.

Outro trabalho que merece destaque foi desenvolvido por Do e Do (2006), que estudaram a modelagem da adsorção em superfícies carbonosas não grafitizadas, utilizando o método de Monte Carlo no algoritmo Grande Canônico para simular adsorção de argônio. Foi utilizado um modelo de superfícies carbonosas não grafitizadas (NGCB), tomando como base o modelo simples grafitizado (GTCB). O termo não grafitizado se refere à introdução de

imperfeições nas placas de grafeno em diferentes proporções, geradas pela remoção aleatória de regiões de átomos. No trabalho de Do e DO, foram feitos furos na estrutura, cujo raio é denominado raio efetivo de defeito (Figura 15). A complicação deste modelo é a necessidade de se definir o valor deste raio efetivo, o que seria um parâmetro a mais a ser analisado.

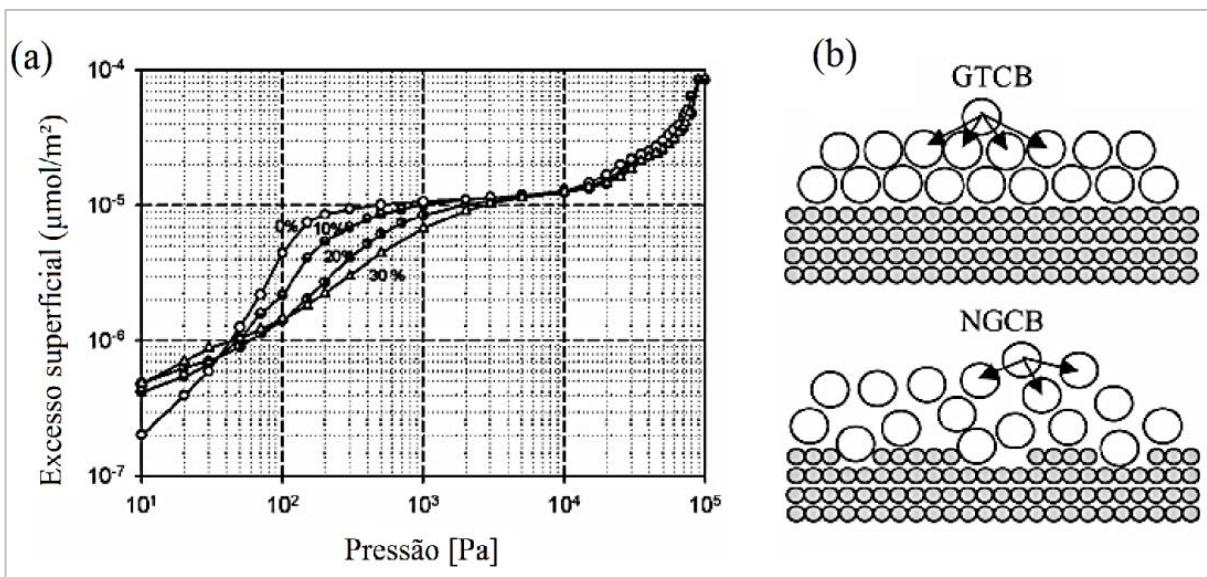
Figura 15 – Modelo NGCB, proposto por Do e Do. Da esquerda para a direita, porcentagem de defeito: 0, 10, 20 e 30 %, e raio efetivo de defeito de 2,84 Å.



Fonte: Adaptado de Do e Do (2006)

Os autores observaram uma suavização nas isotermas de poros imperfeitos, mais evidente à medida que se aumenta o grau de imperfeições (Figura 16 – a), devido à inclusão de sítios ativos heterogêneos nas regiões atacadas (Figura 16 – b). Os resultados obtidos por Do e Do para o modelo NGCB se mostraram mais próximos de dados experimentais, se comparados aos do modelo de placas perfeitas, validando o modelo de poros atacados.

Figura 16 – Resultados obtidos por Do e Do (2006): (a) isotermas de adsorção de argônio a 87,3 K com modelo NGCB, (b) efeito da heterogeneidade sobre o empacotamento.



Fonte: Adaptado de Do e Do (2006).

3 MÉTODOS E MODELOS

3.1 Métodos

3.1.1 Simulação Molecular

As isotermas de adsorção simuladas apresentadas neste trabalho foram obtidas utilizando o método de Monte Carlo no ensemble grande canônico (GCMC), que permite três movimentos básicos: criação/destruição, rotação e translação, sendo o método mais indicado para cálculo de isotermas de adsorção. O método de Monte Carlo consiste em gerar aleatoriamente conformações de um sistema a fim de que todas as configurações possíveis sejam acessadas. Tomando como base o cálculo da energia do sistema e a distribuição de probabilidade de Boltzman, os estados mais prováveis são os mais acessados. A conformação média quando o equilíbrio é alcançado define a configuração de equilíbrio do sistema.

Foi utilizado o modelo átomo-unitário para o nitrogênio (LUCENA *et al.*, 2010a) e as interações intermoleculares foram descritas pelo potencial 12-6 de Lennard-Jones (Equação 1). Os parâmetros utilizados encontram-se organizados na Tabela 1. As simulações foram conduzidas no software comercial de simulação molecular: Materials Studio, da fabricante Accelrys.

Tabela 1 – Parâmetros do potencial de LJ para o N₂ em CA.

Parâmetros fluido-fluido (ff; N ₂ -N ₂).		Parâmetros sólido-fluido (sf; C-N ₂).	
σ_{ff} (Å)	ϵ_{ff}/k (K)	σ_{sf} (Å)	ϵ_{sf}/k (K)
3,62	101,5	3,494	56,4

Lucena *et al.* (2010a); Constante de Boltzman, $k = 1,3806503 \cdot 10^{-23}$ J/K

3.1.2 Caracterização Textural

O procedimento para caracterização textural das amostras, através da determinação da distribuição de tamanhos de poros via simulação molecular pode ser compreendido como a combinação de isotermas simuladas que tende a se aproximar da isoterma experimental. Nitrogênio a 77 K ou gás carbônico a temperaturas ambientais (298 ou 973 K) podem ser utilizados como gás sonda, o presente trabalho utilizará apenas o nitrogênio.

Inicialmente deve-se confeccionar uma coleção de isotermas simuladas, chamadas isotermas locais, que servirá como banco de dados para caracterização textural, a esta coleção dá-se o nome de kernel. No modelo clássico, cada isoterma desta coleção está associada a um distanciamento específico entre as placas de grafeno que compõem o poro, de modo que cada isoterma simulada reproduz o comportamento de uma amostra hipotética de CA que apresenta um único tamanho de poro. Sabe-se que a existência de amostras com um único tamanho de poro é experimentalmente inviável, o que de fato se observa em uma amostra real é uma faixa de tamanhos de poros que é característica da amostra.

Desde que sejam desconsiderados os efeitos de heterogeneidade e interconectividade entre os poros, conclui-se que uma amostra de CA real pode ser aproximada por uma combinação de amostras hipotéticas de tamanhos únicos. Como consequência, a isoterma experimental pode ser aproximada por uma média das isotermas locais, ponderada pelo volume de poros referente a cada tamanho.

Para obter a isoterma experimental de adsorção de amostras de carbono ativado, utilizam-se volumetria ou gravimetria, empregando como molécula sonda um gás inerte, normalmente nitrogênio ou argônio a 77 K. Tomando como base o kernel, pode-se então descrever matematicamente a isoterma de adsorção simulada como (Equação 2):

$$Q_T(p) = \int q(p,H) \cdot f(H) \cdot dH \quad (2)$$

Onde “ $Q_T(p)$ ” representa a isoterma total (que será aproximada da experimental “ $Q_{EXP}(p)$ ”), “ p ” as pressões da isoterma de adsorção, “ $q(p,H)$ ” as isotermas locais do kernel e “ H ” os tamanhos de poro simulados. O único dado desconhecido até então é o termo “ $f(H)$ ”, que contém a proporção de cada tamanho de poro a ser ajustada para que a combinação de isotermas simuladas seja semelhante à isoterma experimental, em outras palavras, “ $f(H)$ ” é a função de distribuição de tamanhos de poros. Para resolver este sistema, deve-se representá-lo na forma matricial (Equação 3):

$$\begin{bmatrix} Q_T(p_1) \\ \vdots \\ Q_T(p_m) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q(p_1, H_1) & \cdots & q(p_1, H_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ q(p_m, H_1) & \cdots & q(p_m, H_n) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} f(H_1) \\ \vdots \\ f(H_n) \end{bmatrix} \quad (3)$$

Conhecendo-se a matriz kernel “ $q(p,H)$ ”, o procedimento então é realizar um procedimento de deconvolução e determinar os valores do vetor PSD, “ $f(H)$ ”. Estes valores

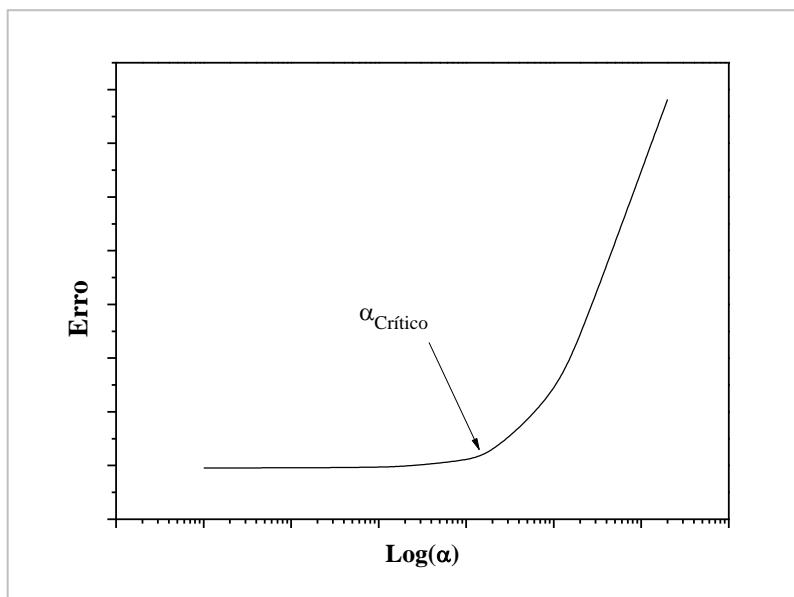
devem tornar o vetor isoterma total “ $Q_T(p)$ ” o mais próximo possível do vetor, de mesma dimensão, contendo a isoterma experimental “ $Q_{EXP}(p)$ ”. Tendo em vista a unidade de “ $Q_T(p)$ ” deve ser dada em quantidade de gás sonda adsorvido por massa de adsorvente (ex.: mmol/g) e a unidade de “ $q(p,H)$ ” é quantidade de gás adsorvido por volume do poro (ex.: mmol/cm³), a unidade de “ $f(H)$ ” deve ser dada volume de poro, de tamanhos “ H ”, por massa de adsorvente (cm³/g).

A deconvolução deste sistema é feita através do método de mínimos quadrados não negativos, com fator de suavização (Davies *et al.*, 1999). Este método leva em consideração não apenas o somatório do quadrado das distâncias entre a isoterma experimental e a simulada, mas também um fator de regularização “ α ” multiplicado pelo somatório das derivadas segundas da “ $f(H)$ ” em função do tamanho de poro “ H ”. A função objetivo (Equação 4) será:

$$erro = \sum (Q_{EXP}(p) - Q_T(p))^2 + \alpha \cdot \sum \left(\frac{\partial^2 f(H)}{\partial H^2} \right) \rightarrow min \quad (4)$$

O primeiro elemento da função traz o ajuste propriamente dito e o segundo elemento promove uma suavização da PSD. Este segundo termo leva em consideração o fato de que quando certo tamanho de poro está presente na amostra em grande quantidade, os tamanhos de poros próximos a ele devem também estar presentes em quantidades semelhantes, tornando o processo de deconvolução mais robusto e menos dependente do kernel utilizado. Desta forma o perfil da PSD deve ser tão suave quanto maior for o fator de regularização.

Um fator de regularização crítico deve ser determinado previamente seguindo a metodologia da curva “L”, descrito em Wilson (1992) e utilizado para caracterização de CA por Davies *et al.* (1999), que consiste em definir um “ α ” grande o suficiente para manter a PSD suave, mas não a ponto da PSD se distanciar da realidade. Este valor crítico é encontrado através de sucessivos ajustes, variando o fator de regularização, plota-se então a curva log (α) vs. Erro residual. O método para definir o alfa crítico se baseia em um critério visual, onde ponto em que a inclinação desta curva começa a variar de maneira significativa é considerado a região do ponto crítico. A Figura 17 apresenta uma curva log (α) vs. Erro residual com formato característico, o valor de alfa crítico se encontra identificado.

Figura 17 – Curva “L” para definição do fator de regularização crítico ($\alpha_{\text{Crítico}}$).

3.2 Amostras de Carbono Ativado

Oito amostras de carbono ativado foram selecionadas, seguindo critérios de capacidade adsorptiva, material precursor, características texturais conhecidas, grau de ativação e disponibilidade. Quatro destes carbonos foram selecionados para analisar a influência do material precursor: Maxsorb, WV-1050, Norit-R1 e BPL. Os outros quatro carbonos foram escolhidos para analisar a influência do grau de ativação na PSD com modelos de poros heterogêneos, foram duas fibras de carbono (CF-P10 e CF-P15) e dois carbonos produzidos a partir de casca de coco (W1 e W2). A Tabela 2 traz as principais informações a respeito destas amostras. Suas isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K (Figura 18) foram obtidas da literatura. O grau de ativação foi quantificado levando-se em consideração a área superficial específica e o volume total de poros.

Além das amostras analisadas, foi realizado um teste tomando o modelo molecular de um CA hipotético, proposto por Kumar *et al.* (2012), utilizado para analisar os efeitos da morfologia do poro no processo de adsorção, sobretudo na seletividade. Tal modelo consiste em uma estrutura desordenada de folhas de grafeno compostas por sete anéis condensados (Figura 19), sua isoterma simulada foi gerada através do método de Monte Carlo no ensemble Grande Canônico. Este modelo deve se comportar como uma amostra extremamente heterogênea, de modo que o modelo convencional não seria capaz de gerar bons ajustes. Espera-se que um bom ajuste à isoterma de adsorção desta amostra seja obtido com o uso de modelos heterogêneos.

Tabela 2 – Propriedades texturais e materiais precursores das amostras selecionadas.

Amostra	Fabricante	Material Precursor	Grau de Ativação	Área BET (m ² /g)	Vol. total de poros (cm ³ /g)
Maxsorb ^a	Kansai Coke and Chemicals	Coque	Alto	3100	1,78
WV-1050 ^b	Westvaco	Madeira	Médio a alto	1615	1,03
Norit-R1 ^c	Norit	Madeira	Médio	1417	0,63
BPL ^d	Calgon Carbon	Betume	Médio	1140	0,577
W1 ^e	-	Casca de coco	Baixo	520	0,33
W2 ^e	-	Casca de coco	Médio a alto	1065	0,7
CF P10 ^f	Kaorea	Fibra de carbono	Baixo	1190	0,46
CF P15 ^f	Kaorea	Fibra de carbono	Médio a alto	1545	0,76

^a Lozano-Castelló *et al.* (2002); ^b Westvaco Commercial Activated Carbon; ^c Cabot Norit Activated Carbon; ^d Russel e LeVan (1994); ^e Rios *et al.* (2009); ^f Kaneko *et al.* (2000).

Figura 18 – Isotermas de adsorção experimentais das amostras de CA.

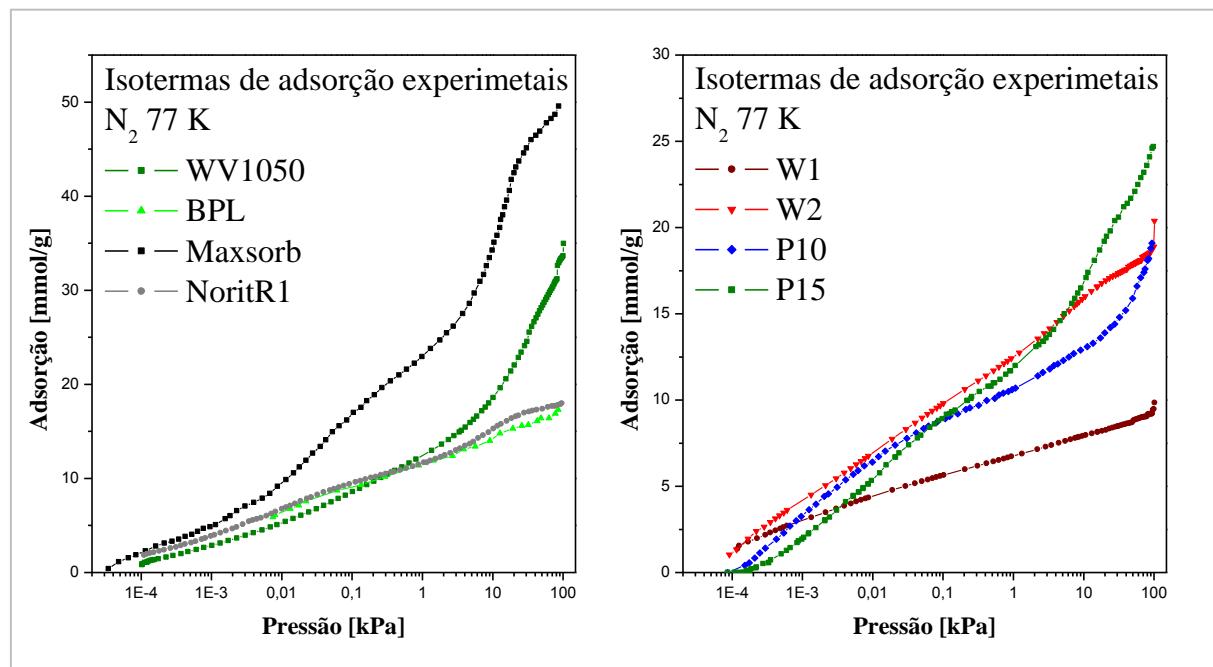
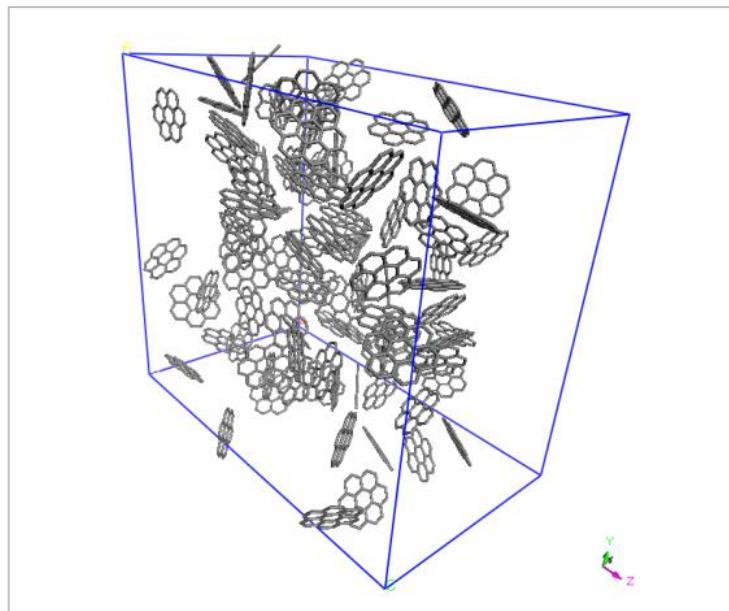


Figura 19 – Estrutura molecular de um carbono ativado hipotético.

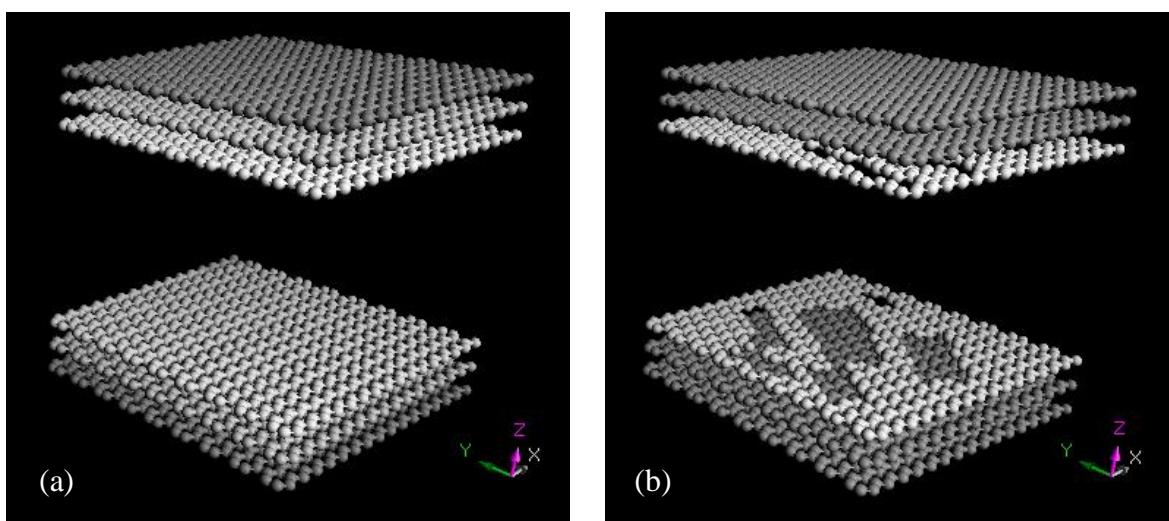


3.3 Modelos Moleculares

3.3.1 Modelo virtual de poros atacados

O modelo virtual de carbono ativado utilizado baseia-se na geometria *slit-pores* com fatores de heterogeneidade proposto no modelo REG de Seaton *et al.* (1997). A fenda compreendida entre dois grupos de três folhas de grafeno representa um poro (Figura 20 – a). Os modelos de poros imperfeitos (Figura 20 – b) são obtidos através da remoção aleatória de átomos de carbono das camadas mais internas de grafeno, que compõem a superfície do poro.

Figura 20 – Modelos de poros de CA: (a) poro perfeito, (b) poro atacado.



Este modelo será referido no presente trabalho como modelo de poros atacados, em menção ao termo utilizado por Seaton *et al.* (1997): *randomly etched graphite*. A porcentagem de moléculas de carbono que são removidas será chamada de porcentagem de ataque. Um poro 50% atacado, por exemplo, é obtido com a remoção aleatória de metade dos átomos de carbono das duas folhas que compõem a superfície do poro, camadas mais internas.

Foram utilizados dois kernels, um contendo apenas poros perfeitos (kernel-A, Figura 21) e outro contendo poros atacados (kernel-B). O kernel-A é composto de vinte e duas isotermas geradas com o modelo clássico de poros perfeitos Os tamanhos de poros (Tabela 3) variam entre 7 Å, menor tamanho de poro em que o nitrogênio pode entrar, e 53 Å, tamanho em o poro se assemelha a duas superfícies livres.

Figura 21 – Isotermas selecionadas do Kernel-A.

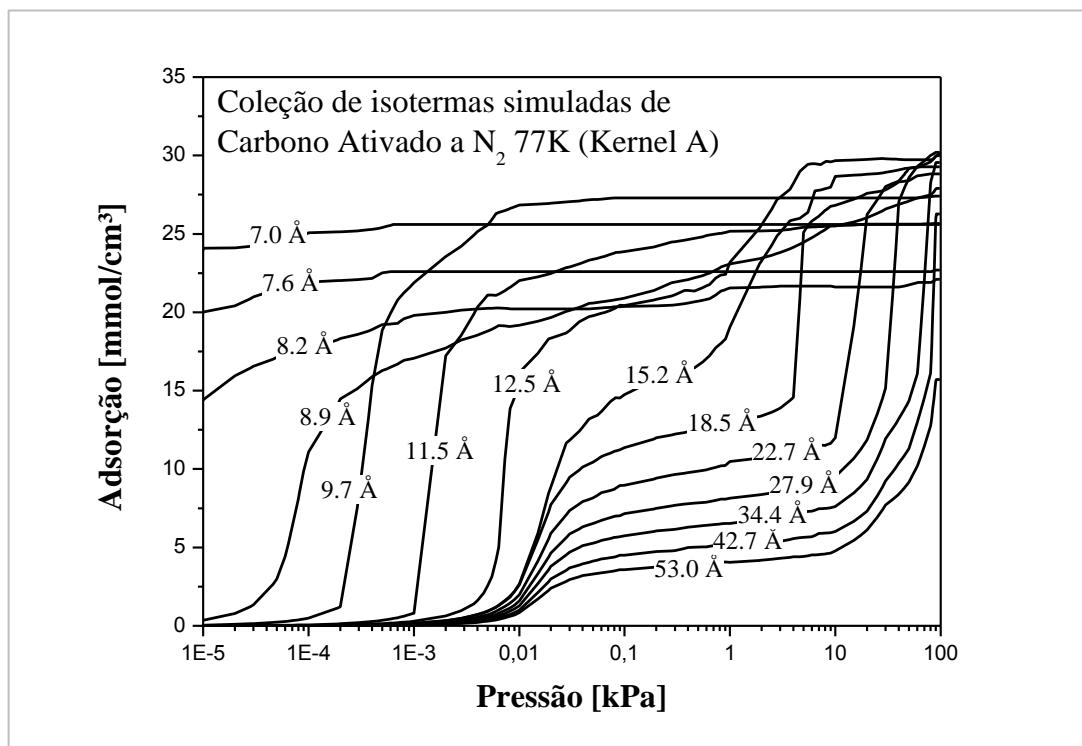
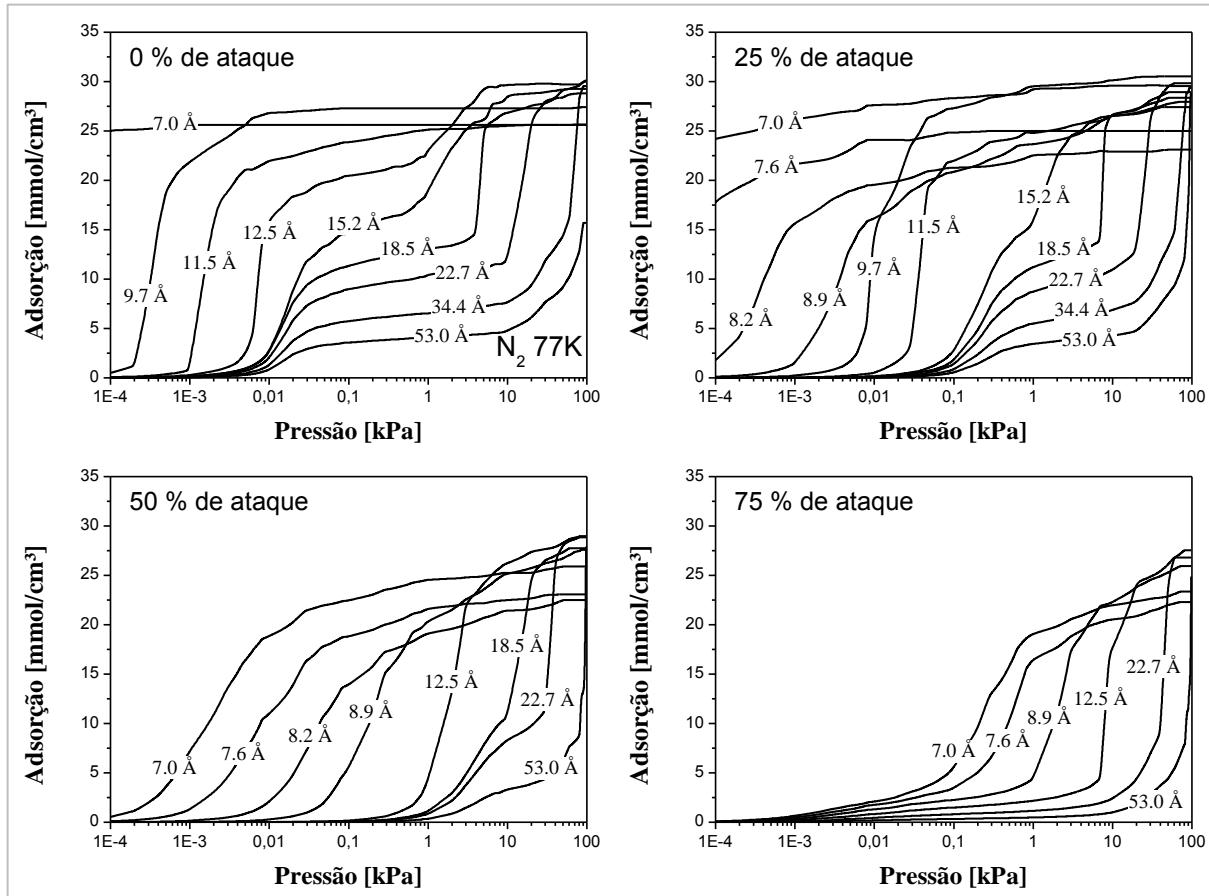


Tabela 3 – Tamanhos de poros, Hcc, presentes nos kernels.

Tamanhos de poros – Hcc (Å)					
7,00	9,70	13,90	20,50	31,00	47,50
7,60	10,70	15,20	22,70	34,40	53,00
8,20	11,50	16,60	25,10	38,30	
8,90	12,50	18,50	27,90	42,70	

Estes tamanhos são definidos em relação ao distanciamento de centro a centro das folhas de grafeno que compõem a superfície do poro – Hcc. No segundo kernel (kernel-B, Figura 22), para cada um dos vinte e dois poros perfeitos do kernel-A, foram geradas isotermas de mais três modelos de poros, contendo 25, 50 e 75% de ataque. As isotermas do kernel-A também foram utilizadas no kernel-B, sendo consideradas como 0% de ataque e totalizando oitenta e oito isotermas.

Figura 22 – Isotermas selecionadas do Kernel-B.



É possível atribuir ao grande número de isotermas disponível no kernel-B uma possível melhora no ajuste. Contudo, Lucena *et al.* (2010a) realizaram testes dobrando a quantidade de isotermas presentes no kernel de poros perfeitos e identificaram um pequeno ganho de ajuste. Para analisar este efeito no kernel de poros imperfeitos, reduziu-se a quantidade de isotermas disponíveis no kernel-B. Sete dos vinte e dois tamanhos de poros presentes no kernel-B foram selecionados aleatoriamente, cada tamanho com os quatro níveis de ataque. O kernel-Teste conta então com apenas vinte e oito, das oitenta e oito isotermas presentes no kernel-B, quantidade comparável às vinte e duas isotermas do kernel-A.

3.3.2 Modelo virtual baseado em um kernel mínimo

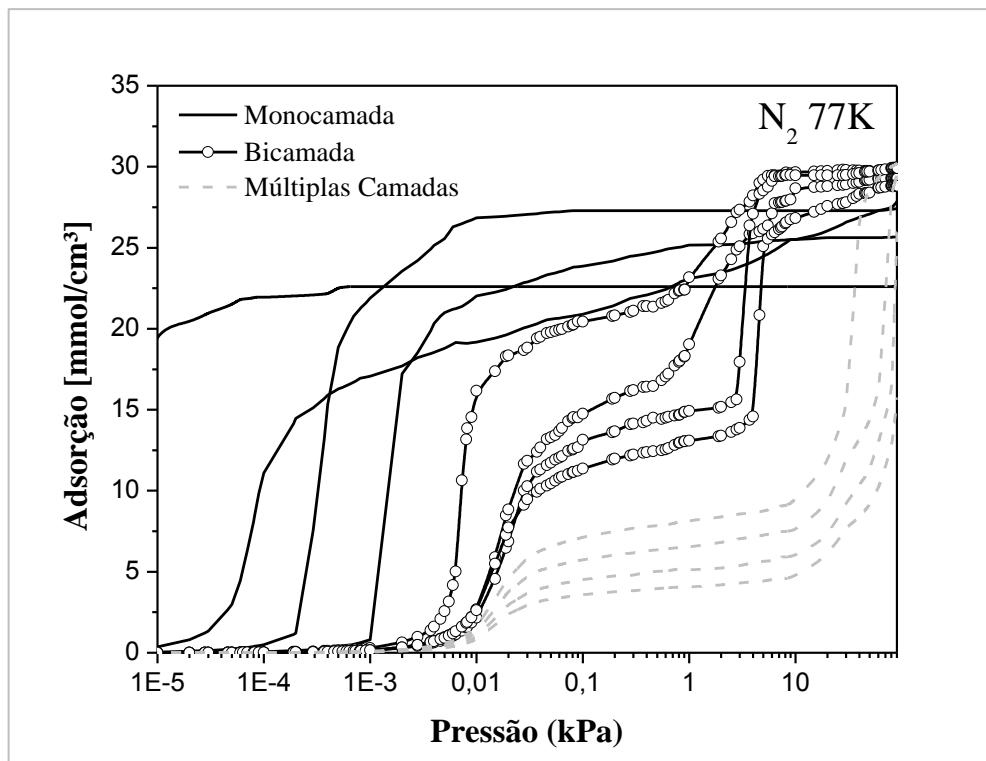
A tendência na literatura é que o kernel de isotermas simuladas seja constituído de pelo menos 40 poros (DAVIES e SEATON, 1999) não sendo incomum o uso de kernels com mais de 100 poros (RAVIKOVITCH *et al.*, 2000). Uma grande quantidade de poros dificulta imensamente a simulação de isotermas multicomponente em carbonos ativados devido ao grande volume de resultados que precisa ser gerado. Será avaliada a possibilidade de utilizar um kernel mínimo constando apenas três de isotermas simuladas para representação do carbono ativado. Sendo possível utilizar tal kernel mínimo, é interessante verificar se um modelo virtual de carbono pode ser construído com os poros selecionados.

O modelo com reduzida quantidade de poros pode ser convenientemente modificado posteriormente para inclusão das heterogeneidades. Finalmente, o kernel mínimo pode ser um método rápido e eficiente de caracterizar a porosidade substituindo com vantagens o tamanho médio de poros obtidos pelo quociente entre o volume total de poros e a área superficial medida pela equação de adsorção BET. Esta medida clássica de tamanho médio de poros está profundamente arraigada na indústria e não agrega nenhuma informação relevante aos parâmetros texturais da amostra.

3.3.2.1 Regimes de preenchimento de poros

Como dito anteriormente, as isotermas de adsorção podem ser classificadas quanto à sua forma. Para a adsorção de nitrogênio a 77 K em modelos de poros de carbono ativado com geometria *slit* é possível diferenciar três tipos de isoterma (Figura 23), que estão relacionadas aos regimes de preenchimento de poros monocamada bicamada e múltiplas camadas (LUCENA *et al.*, 2010b).

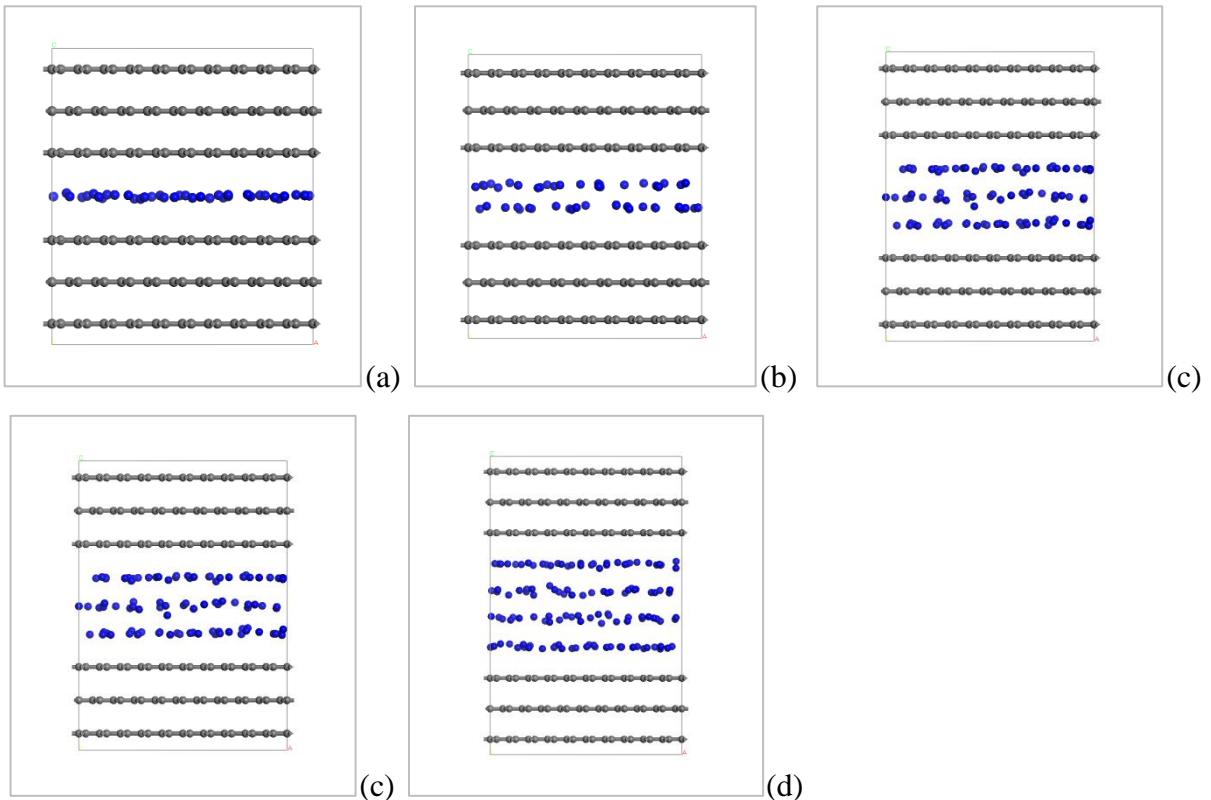
Figura 23 – Exemplos de isotermas com diferentes regimes de preenchimento de poro.



Dentre os tamanhos de poros escolhidos para o kernel-A (Tabela 3), os poros até 11,5 Å (Figura 24 – a, b) apresentam adsorção em monocamada. O formato de suas isotermas em escala semi-logarítmica se dá com apenas um degrau, referente ao preenchimento de poro com apenas uma região de energia. As isotermas dos poros intermediários, entre 12,5 e 18,5 Å (Figura 24 – c, d), permitem adsorção em bicamada e suas isotermas apresentam dois degraus. Os poros maiores, a partir de 20,5 Å (Figura 24 – e) permitem adsorção em múltiplas camadas apresentam isotermas de adsorção com dois degraus seguidos de uma região de incremento gradual. Estes tamanhos de poro limites são definidos pelo pelos parâmetros geométricos do potencial de Lennard Jones (σ_{sf} e σ_{ff}).

Observe que é considerado monocamada não somente o preenchimento com apenas uma camada de gás adsorvido (Figura 24 – a), mas também o preenchimento com duas capas de gás (Figura 24 – b). Neste segundo caso á uma camada de gás para cada superfície do poro, e estas camadas apresentam igualdade energética, de modo que se formam no mesmo ponto de pressão. De maneira semelhante, as isotermas de poros que permitem três (Figura 24 – c) e quatro (Figura 24 – e) camadas são equivalentes e formam adsorção em bicamada, em ambos os casos dois níveis de energia são possíveis.

Figura 24 – Regimes de preenchimento de poros em diferentes tamanhos: 7.0 (a), 8.9 (b), 12.5 (c), 16.6 (d) e 20.5 Å (e) (em cinza: folhas de grafeno; em azul: moléculas de nitrogênio).



3.3.2.2 Obtenção do kernel mínimo

Definidos os três regimes de preenchimento de poros, espera-se representar uma amostra de carbono ativado através de um poro pequeno que forma monocamada, um poro intermediário representando a formação de bicamada e um poro maior com formação de múltiplas camadas. Partindo da PSD obtida com o modelo *slit*, determinam-se os tamanhos de poro mais representativos de cada um dos três regimes de adsorção.

Com as isotermas destes três tamanhos de poros é montando um kernel mínimo (kernel-3) e um novo ajuste é realizado. A nova distribuição de tamanhos de poros (PSD-3), contendo apenas três valores, servirá de base para construção de um modelo virtual.

3.3.2.3 Construção do modelo virtual

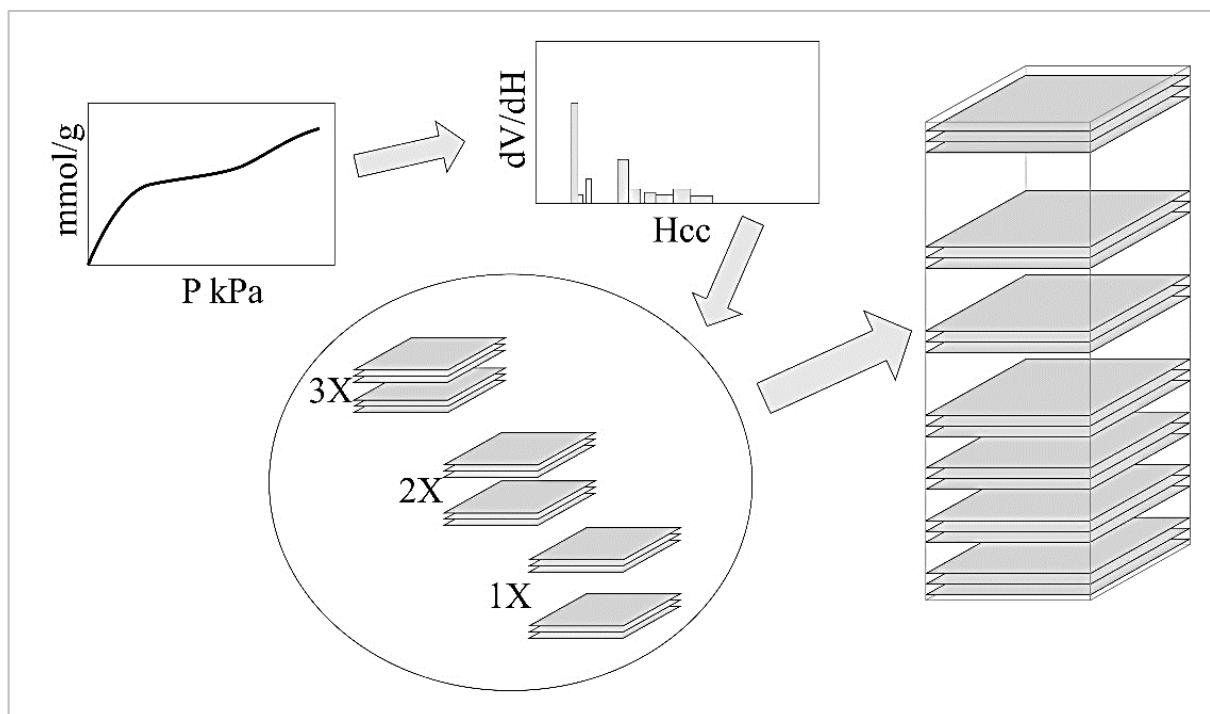
O modelo virtual de carbono condensado baseado no kernel mínimo consiste em uma caixa de simulação formada pelo empilhamento de poros com os tamanhos presentes no

kernel mínimo, arranjados de maneira que a distribuição de volume seja definida pela distribuição de tamanhos de poros (PSD-3).

Para ilustrar o procedimento, considere uma amostra cujos tamanhos de poros mais representativos sejam 10, 20 e 30 Å. A PSD desta amostra indicou que 30% do volume de poros estão na região em torno de 10 Å, 40% em torno do poro de 20 Å e 30% em torno do poro de 30 Å. Levando em consideração o tamanho de cada poro, o modelo para esta amostra será composto por três poros de 10 Å, dois poros de 20 Å e um poro de 30 Å. Deste modo a proporção volumétrica de cada tamanho de poro é equivalente ao indicado pela PSD. Este procedimento está esquematizado na Figura 25.

Um pequeno escalonamento pode ser realizado para aproximar a isoterma simulada da experimental, considerado o fato de que uma porcentagem das moléculas de carbonos do CA não exerce influência no processo de adsorção.

Figura 25 – Construção do modelo virtual baseado no kernel mínimo.



3.3.3 Kernels utilizados

Ao todo foram utilizados quatro kernels, cujas quantidades de poros com geometria *slit* e quantidade de poros com modelo heterogêneo e o objetivo de sua utilização se encontram organizados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resumo dos kernels utilizados.

Kernel	Qtd. de isotermas de poros com geometria <i>slit-pores</i> .	Qtd. de isotermas de poros com modelo atacado.	Objetivo
Kernel-A*	22	0	Avaliar o modelo clássico de geometria <i>slit-pores</i> .
Kernel-B*	22	66	Avaliar o modelo virtual proposto de poros atacados.
Kernel-Teste**	7	21	Avaliar a influência da quantidade de isotermas no kernel sobre a qualidade do ajuste.
Kernel-3***	3	0	Servir de base para construção do modelo simplificado.

* Tamanhos de poros de acordo com a Tabela 3;

** Tamanhos de poros escolhidos aleatoriamente, dentre os da Tabela 3;

*** Tamanhos de poros representativos dos três regimes de preenchimento de poro, Tabela 3.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização textural com o modelo clássico

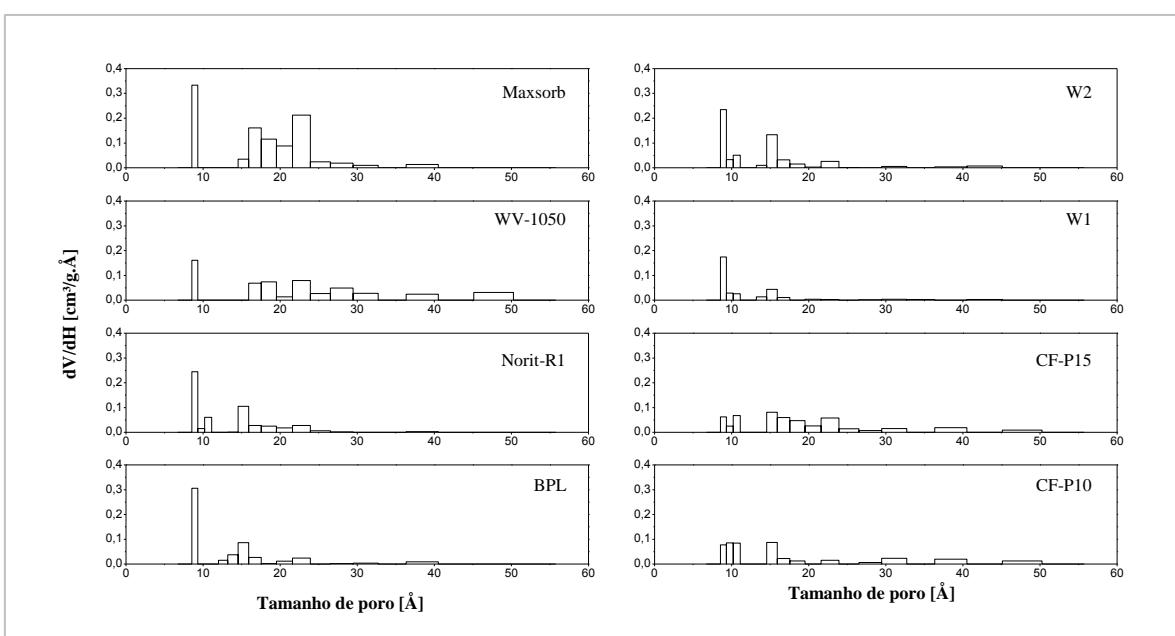
4.1.1 Amostras de CA

Inicialmente utilizou-se apenas o kernel-A, foram realizadas caracterizações texturais das oito amostras analisadas, o fator de regularização crítico obtido foi 0,2 para todas as amostras. Os volumes totais de poro calculados se encontram organizados na Tabela 5. Observa-se uma grande proximidade entre os valores experimentais e simulados, apenas as amostras de fibra de carbono, CF-P10 e P15, apresentaram valores de volume de poro discrepantes. As PSDs obtidas encontram-se organizadas na Figura 26.

Tabela 5 – Volume total de poros, valores experimentais e obtidos com o kernel-A.

Amostra	Vol. de poros Exp. (cm ³ /g)	Vol. de poros Sim. (cm ³ /g)	Erro	Amostra	Vol. de poros Exp. (cm ³ /g)	Vol. de poros Sim. (cm ³ /g)	Erro
Maxsorb	1,78	1,666	6,4 %	W1	0,33	0,328	0,6 %
WV-1050	1,03	1,12	8,7 %	W2	0,7	0,660	5,7 %
Norit-R1	0,63	0,621	1,4 %	CF-P10	0,46	0,668	45,2 %
BPL	0,577	0,596	3,3 %	CF-P15	0,76	0,841	10,7 %

Figura 26 – PSDs obtidas com a deconvolução do kernel-A.



Nota-se, de uma maneira geral, que a PSD obtida com nitrogênio a 77 K não apresenta boa resolução a região dos microporos inferiores a 10 Å (Hcc), muitas vezes denominados ultramicroporos. Na maioria dos casos, o volume de poros desta região encontra-se concentrado no poro de tamanho 8,9 Å.

A distribuição obtida para o Maxsorb foi condizente com as suas características texturais, por se tratar de um carbono de elevado grau de ativação, deve conter um grande volume de microporos, que é responsável por sua elevada capacidade adsorptiva, além de um volume considerável de poros de tamanhos intermediários, o que de fato foi observado. Por se tratar de uma amostra de médio a elevado grau de ativação, o WV-1050 possui tamanhos de poros mais distribuídos, e volume representativo de poros de tamanhos intermediários.

O fato das isotermas das amostras Norit-R1 e BPL serem próximas faz com que suas PSDs também sejam semelhantes. Os seus volumes de microporos foram inferiores ao do Maxsorb, o que explica a menor capacidade adsorptiva. Os tamanhos de poros se concentram na região de microporos, o que explica a proximidade das isotermas com Maxsorb na região de baixa pressão. A principal diferença entre as PSDs destes dois carbonos é o maior volume de poros maiores que 15 Å na amostra Norit-R1, o que pode ser a causa da distância entre as isotermas para pressões maiores.

Se compararmos as isotermas do Norit-R1, BPL e WV-1050, é possível notar uma menor capacidade de adsorção do WV-1050 em relação aos outros dois carbonos para a região de baixa pressão. Tal fato explica o menor volume de microporos observado na PSD do WV-1050 em relação às PSDs do Norit-R1 e do BPL. A partir de 0,5 kPa esta tendência se inverte, e a isoterma do WV-1050 passa a ter valores maiores que os das outras amostras. Este comportamento também pode ser explicado através da comparação das PSDs obtidas para estas amostras, a do WV-1050 apresenta maior volume de poros de tamanhos intermediários.

Com relação às PSDs das amostras W1 e W2, se percebe claramente uma relação entre as distribuições. Os mesmos tamanhos de poros foram escolhidos, contudo, volumes diferentes foram atribuídos a estes. Tal comportamento se explica pelo fato das duas amostras apresentarem o mesmo material precursor, variando apenas o grau de ativação, por este motivo os volumes de poros da amostra W2, mais ativada, foram superiores.

As PSDs das amostras CF-P10 e CF-P15 apresentam semelhanças, novamente os mesmos tamanhos de poros foram selecionados e um maior volume foi atribuído à amostra mais ativada, no caso o CF-P15. Nota-se que o volume dos poros pequenos pouco variou. A grande diferença entre as PSDs se deu na região entre 15 e 30 Å. A variação entre os volumes de poros calculado e experimental para estas amostras pode ser explicada por erros

experimentais relacionados a efeitos difusivos, fortemente relevantes em amostras de elevado grau de homogeneidade, como é o caso destas amostras obtidas a partir de fibra de carbono.

Os ajustes das amostras com maiores capacidades adsortivas (Figura 27), Maxsorb e WV-1050, mostraram-se insatisfatórios para pressões inferiores a 10 kPa. O que pode ser explicado pela heterogeneidade destas amostras que não puderam ser avaliadas com o kernel-A. As isotermas ajustadas para as amostras Norit-R1 e BPL (Figura 28) apresentaram falhas para a região de pressão inferior a 1 kPa, contudo, bem menos evidentes que as das amostras anteriores, o que pode significar uma menor heterogeneidade destes materiais. Pode-se concluir que quanto maior o grau de ativação da amostra, e consequente maior grau de heterogeneidade, maiores serão os desvios no ajuste com modelos de poros perfeitos.

Figura 27 – Ajustes às isotermas experimentais: Maxsorb e WV 1050 com o kernel A.

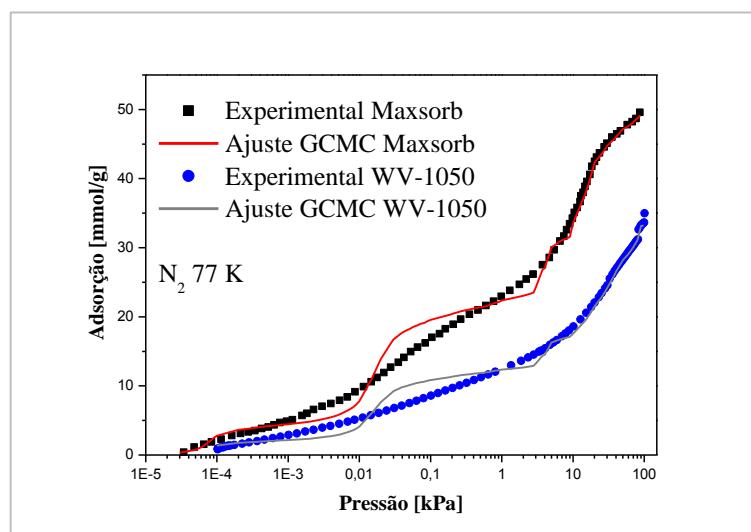
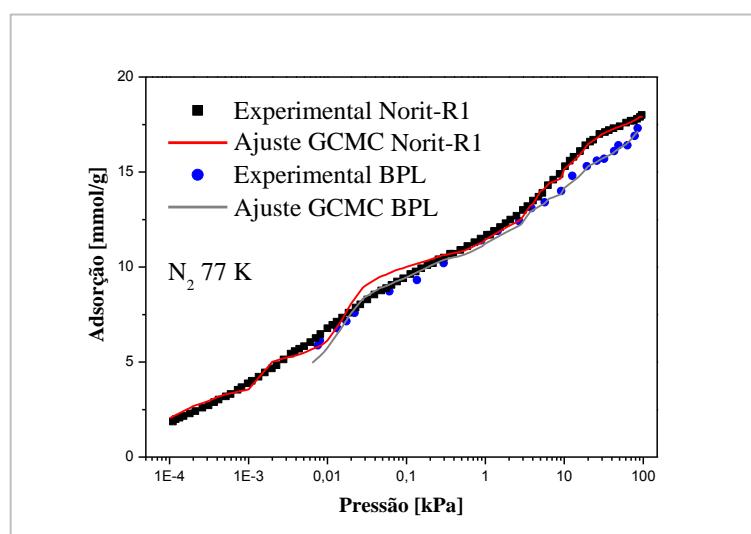


Figura 28 – Ajustes às isotermas experimentais: Norit R1 e BPL com o kernel-A.



Com relação aos ajustes às isotermas dos CAs W1 e W2 (Figura 29), é possível notar uma maior qualidade para a amostra menos ativada, no caso o W1. Tal comportamento era esperado, uma vez que a amostra W2 apresenta maior grau de ativação, o que pode indicar grande heterogeneidade. Espera-se uma melhora no ajuste à isoterma do W2 quando aplicado o kernel-B, além de um grande volume de poros heterogêneos para esta amostra. As isoterma ajustadas das amostras CF-P10 e CF-P15 (Figura 30) apresentaram qualidade semelhante às do W1 e W2, de maneira que o ajuste para a amostra CF-P10 apresentou melhor qualidade uma vez que este é o CA com menor grau de ativação. Mais uma vez, espera-se um grande incremento na qualidade do ajuste à isoterma da amostra de maior grau de ativação, no caso o CF-P15, quando aplicado o modelo contendo poro heterogêneos.

Figura 29 – Ajustes às isotermas experimentais: W1 e W2 com o kernel-A.

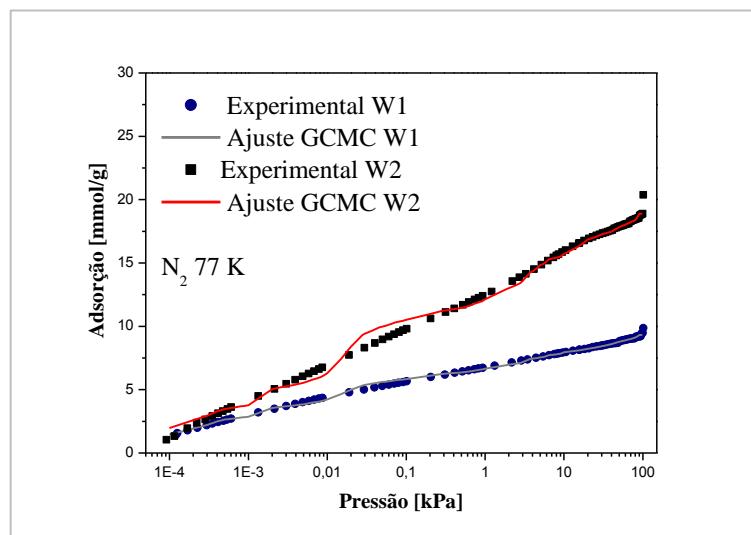
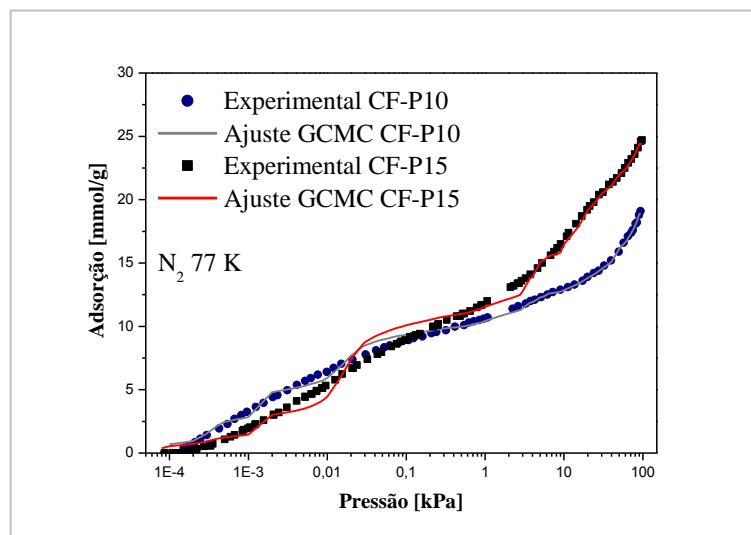


Figura 30 – Ajustes às isotermas experimentais: CF P10 e CF P15 com o kernel-A.



4.1.2 Amostra de carbono ativado hipotético

Os resultados obtidos para a amostra hipotética seguiram o que já era esperado, uma PSD com poucos tamanhos de poros (Figura 31) e um ajuste insatisfatório (Figura 32). Esta amostra representa uma amostra extremamente heterogênea, de forma que um modelo simplificado com geometria *slit-pores* não é capaz de representá-la com qualidade. Desta forma, reforça-se a necessidade do modelo heterogêneo para representar amostras fortemente heterogêneas.

Figura 31 – PSD obtida com a deconvolução do kernel-A, para a amostra hipotética.

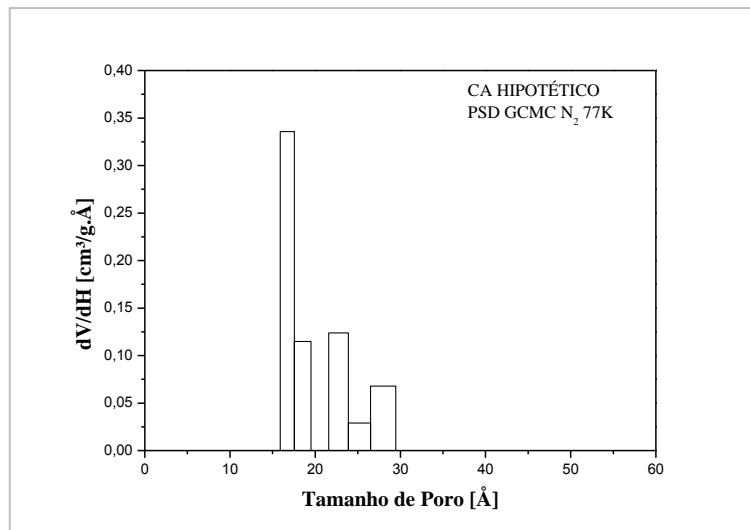
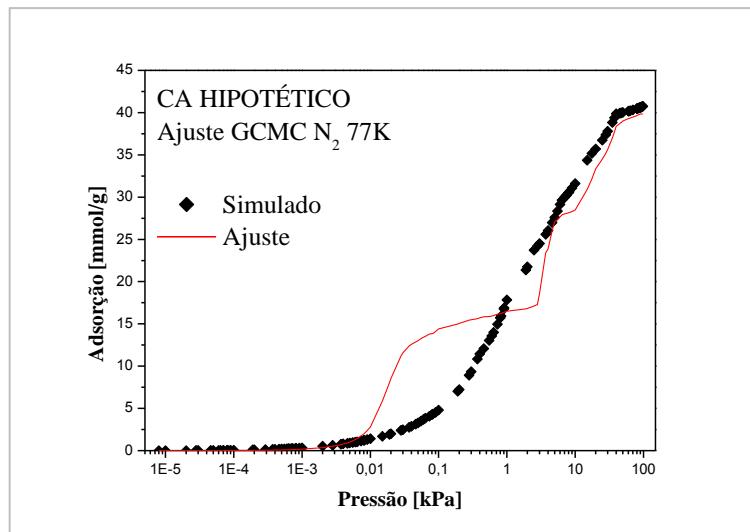


Figura 32 – Ajuste à isoterma simulada: CA hipotético com o kernel-A.



4.2 Caracterização textural com modelo atacado

A seguir serão analisados individualmente os resultados obtidos para as amostras de CA a partir da deconvolução do kernel-B, que contém modelos de poros heterogêneos. As distribuições obtidas com o kernel-B devem ser representadas de forma a tornar clara a diferença entre os volumes atribuídos aos poros com diferentes porcentagens de remoção aleatória de carbonos das folhas de grafeno mais internas, doravante chamada simplesmente de porcentagem de ataque.

4.2.1 Maxsorb

Os resultados obtidos com o kernel-B para o Maxsorb seguiram as expectativas com relação a esta amostra. Na PSD deste carbono (Figura 33) verifica-se um grande volume de poros heterogêneos, distribuídos quase igualmente nos três níveis de ataque, indicando que se trata de uma amostra altamente heterogênea. Embora as PSDs obtidas com modelos heterogêneos sejam representadas daqui para frente por um gráfico composto por quatro PSDs, estas se somam para representar uma PSD total, que foi separada em gráficos de diferentes graus de ataque para melhor visualização. O ajuste obtido (Figura 34) apresentou grande proximidade com a isoterma experimental, se comparado ao ajuste pobre obtido com o kernel-A se torna ainda mais evidente a importância de modelos heterogêneos para modelar esta amostra.

Figura 33 – PSD do Maxsorb, obtida com a deconvolução do kernel-B.

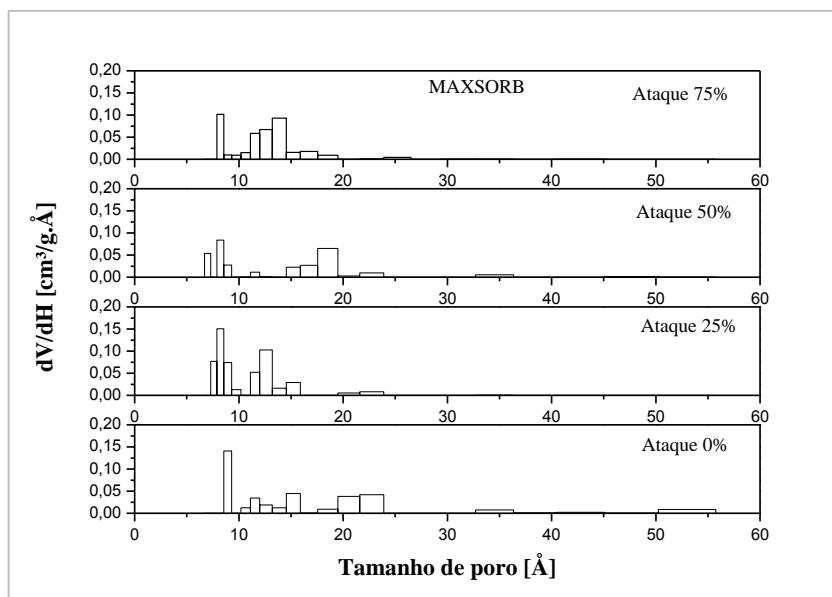
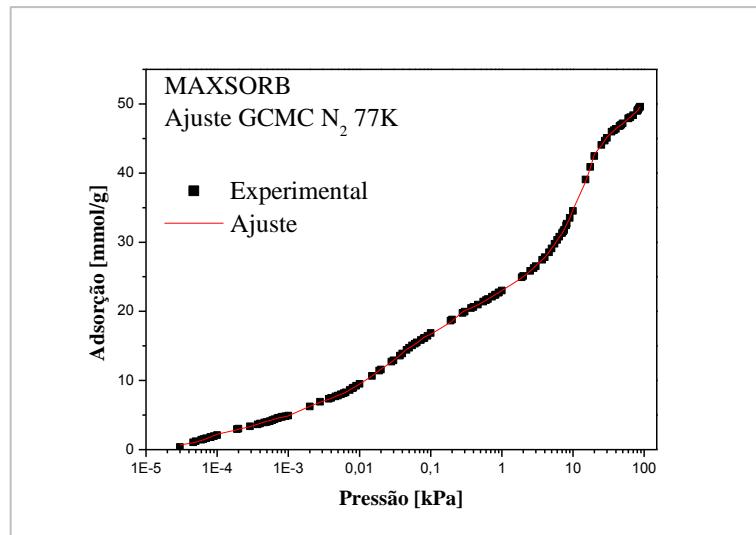


Figura 34 – Ajuste à isoterma experimental: Maxsorb com o kernel-B.



4.2.2 WV-1050

A PSD obtida com a deconvolução do kernel-B para o WV-1050 (Figura 35) apresentou uma quantidade considerável de poros heterogêneos, distribuídos quase igualmente entre os três tamanhos de poros. Novamente é importante salientar que estes quatro gráficos que compõem a PSD fazem parte de uma mesma PSD total da amostra, e foram separadas apenas para melhor visualização. Com isto pode-se inferir que o WV-1050 é uma amostra de elevado grau de heterogeneidade. A isoterma ajustada para esta amostra (Figura 36) seguiu o perfil da isoterma experimental em todas as faixas de pressão.

Figura 35 – PSD do carbono ativado WV-1050, obtida com a deconvolução do kernel-B.

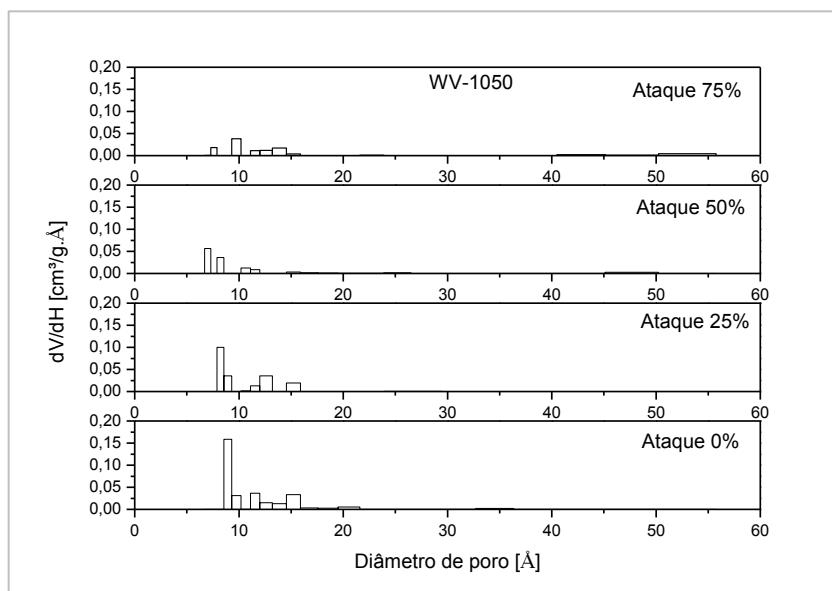
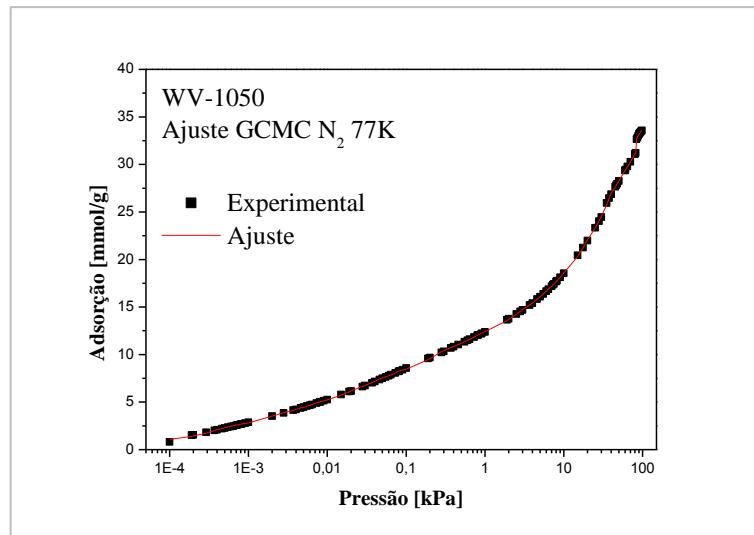


Figura 36 – Ajuste à isoterma experimental: WV-1050 com o kernel-B.



4.2.3 Norit-R1

A PSD obtida para o Norit-R1 (Figura 37) com o kernel-B, apresentou volume de poros heterogêneos semelhante ao volume de poros perfeitos e reduzido volume na região de 75% de ataque. O ajuste à isoterma experimental (Figura 38) apresentou boa qualidade.

Figura 37 – PSD do carbono ativado Norit-R1, obtida com a deconvolução do kernel-B.

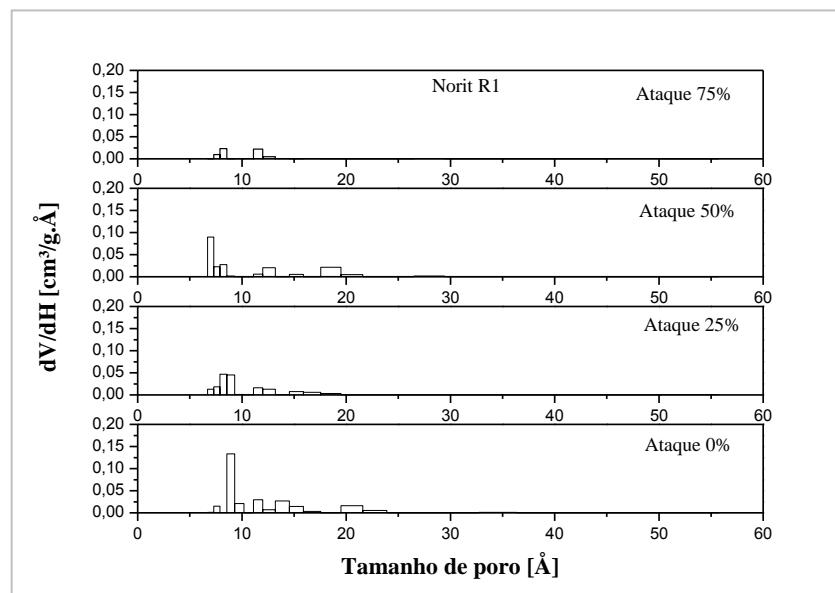
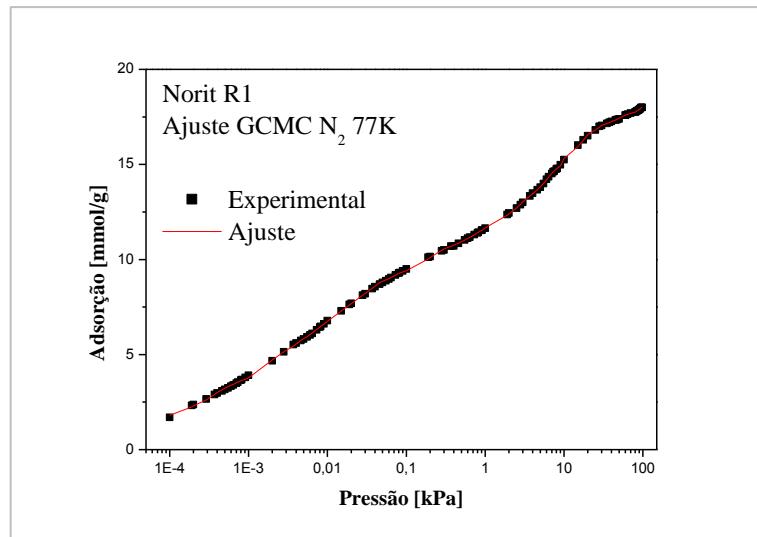


Figura 38 – Ajuste à isoterma experimental: Norit-R1 com o kernel-B.



4.2.4 BPL

O comportamento da PSD obtida para o BPL (Figura 39), com kernel-B, foi bastante semelhante à obtida para o Norit-R1, com volume de poros perfeitos semelhantes ao volume de poros atacados e reduzido volume na região de 75% de ataque. Desta maneira o BPL também pode ser considerado de médio grau de heterogeneidade. O ajuste com o kernel-B (Figura 40) para esta amostra capaz de reproduzir a isoterma com qualidade.

Figura 39 – PSD do carbono ativado BPL, obtida com a deconvolução do kernel-B.

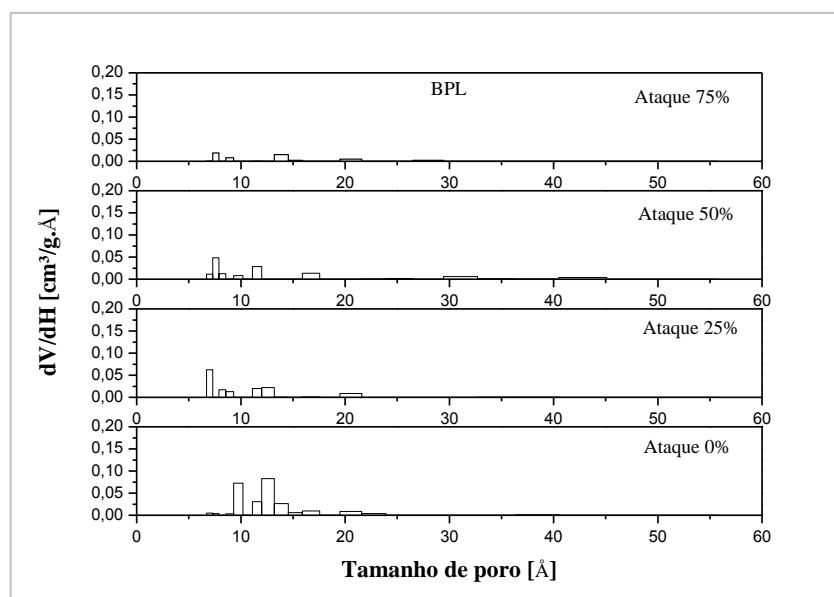
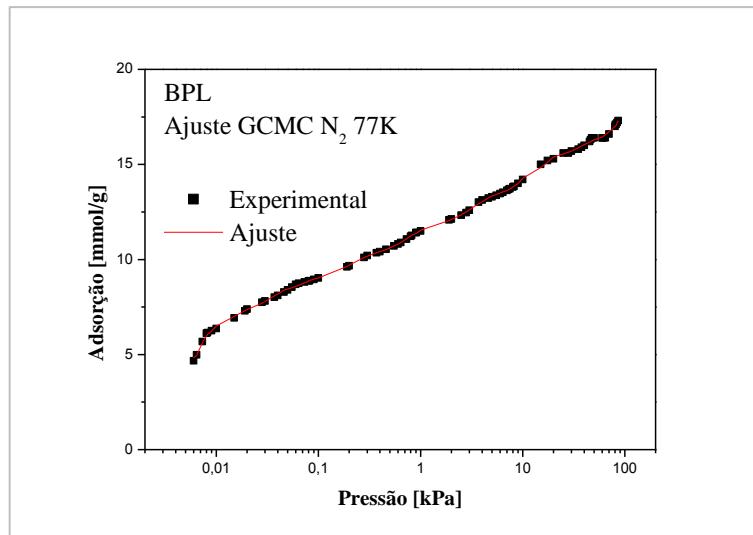


Figura 40 – Ajuste à isoterma experimental: BPL com o kernel-B.



4.2.5 Carbonos com o mesmo precursor

4.2.5.1 W1 e W2

As PSDs obtidas para estas duas amostras com o kernel-B (Figura 41), mostram certa relação, de maneira que tanto o grau de ativação quanto a heterogeneidade da amostra W2 foram superiores as da amostra W1. Os ajustes obtidos para as duas amostras (Figura 42) apresentaram boa qualidade, com destaque para a evolução do ajuste à isoterma do W2.

Figura 41 – PSDs obtidas com a deconvolução do kernel-B, para amostras W1 e W2.

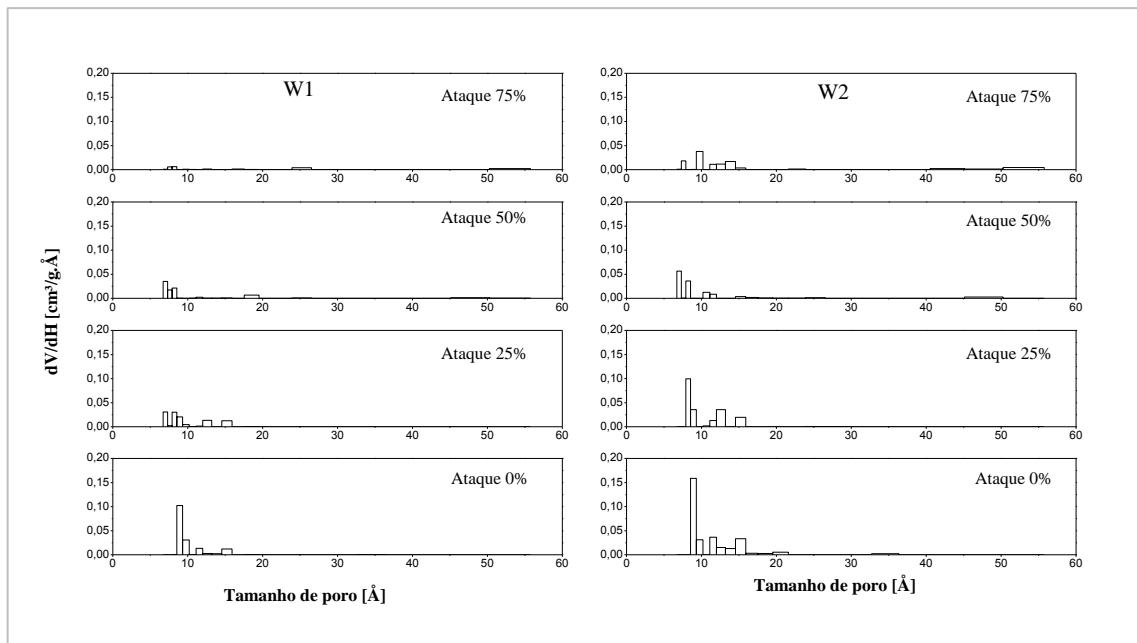
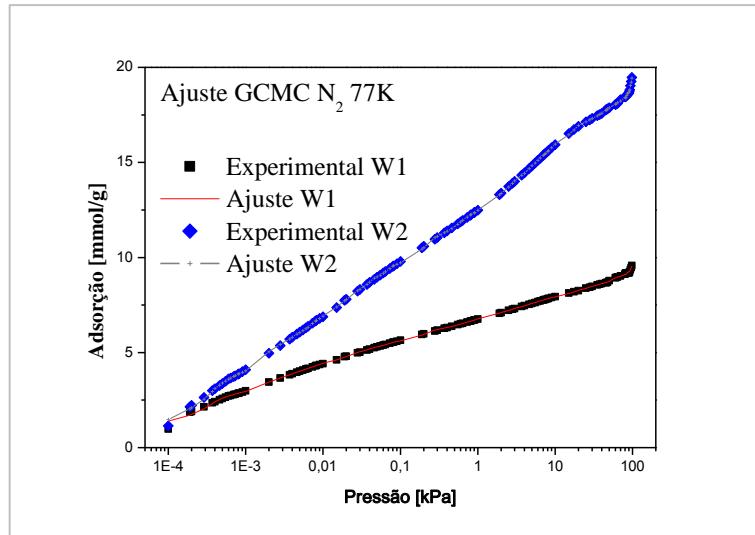


Figura 42 – Ajustes às isotermas experimentais: W1 e W2 com o kernel-B.



4.2.5.2 CF-P10 e CF-P15

As amostras CF-P10 e CFP-15 apresentam o mesmo material precursor, de maneira que se espera uma relação entre as PSDs, de maneira que a PSD do CF-P15 seja algo como a PSD do CF-P10 com porosidade e heterogeneidade desenvolvidas. Tal comportamento foi observado com as PSDs obtidas com o kernel-B para estas amostras (Figura 43). Nota-se que a amostra CF-P10 apresentou um considerável volume de poros com 25% de ataque, que provavelmente foi predecessor dos poros com 50% de ataque presentes no CF-P15, enquanto que os poros na região de 50% do P10 colaboraram para gerar os de 75% do P15. Com relação ao ajuste (Figura 44), observa-se um ganho de qualidade, se comparados aos obtidos com o kernel-A, indicando que estas amostras, sobretudo a P15, são heterogêneas.

Figura 43 – PSDs obtidas com a deconvolução do kernel-B, para amostras CF P10 e P15.

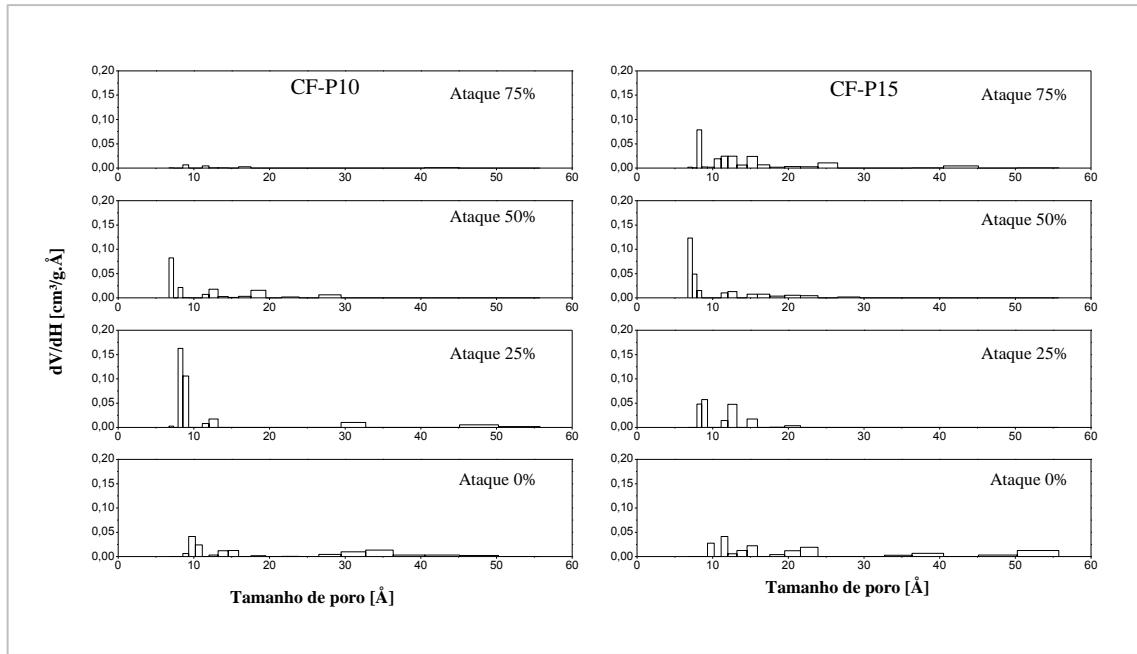
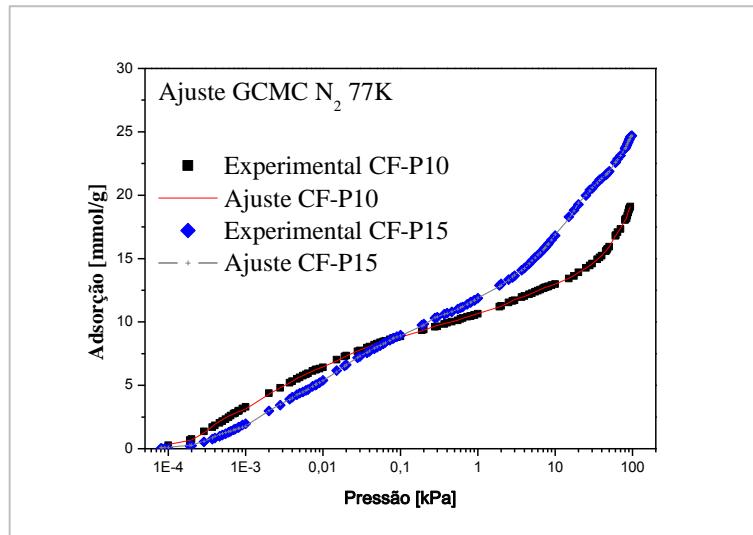


Figura 44 – Ajustes às isotermas experimentais: CF-P10 e CF-P15 com o kernel-B.



4.2.6 Modelo de carbono ativado hipotético

Ao analisar a PSD obtida com o kernel-B (Figura 45), observa-se que muito pouco volume foi atribuído aos poros perfeitos, sendo praticamente todo o volume relativo aos poros heterogêneos. Nota-se também que a maior proporção foi de poros com 50% de ataque, o que pode ser explicado pelo fato de que a estrutura de anéis condensado da

amostra hipotética se assemelha à superfície do modelo de poros com esta porcentagem de ataque. O ajuste, que foi insatisfatório com o uso do kernel-A, apresentou grande qualidade com o uso do kernel-B (Figura 46).

Figura 45 – PSD do carbono hipotético, obtida com a deconvolução do kernel-B.

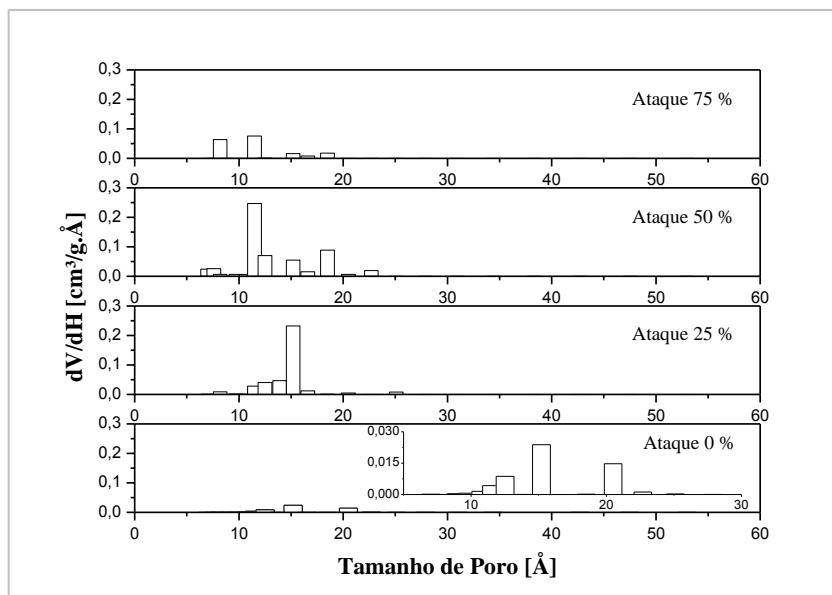
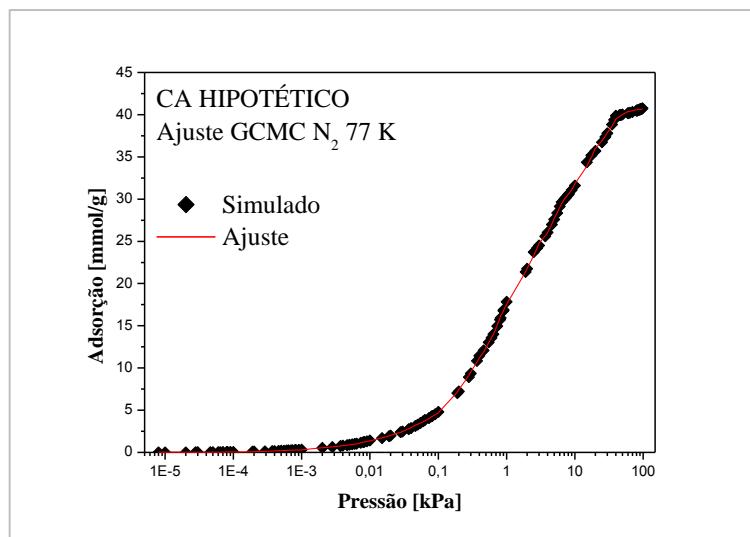


Figura 46 – Ajuste à isoterma experimental: CA hipotético com o kernel-B.



4.2.7 Avaliação dos Erros Residuais

Os erros residuais obtidos após a minimização da função objetivo (Equação 4) para as amostras de CA e a amostra hipotética com os kernels A e B encontram-se organizados na Tabela 6.

Tabela 6 – Erros residuais dos ajustes com os kernels A e B.

Amostra	Erro		Amostra	Erro	
	kernel-A	kernel-B		kernel-A	kernel-B
Maxsorb	16,62	0,97	W1	1,54	0,38
WV-1050	12,45	0,55	W2	4,74	0,38
Norit-R1	3,49	0,38	CF-P10	3,33	0,45
BPL	2,79	0,55	CF-P15	6,87	0,62
CA Hipotético	44,34	1,34			

$$Erro = \sum (Q_{EXP}(p) - Q_{SIM}(p))^2 + \alpha \sum \left(\frac{\partial^2 f(H)}{\partial H^2} \right)$$

É possível notar que os ajustes obtidos com o kernel-B geraram erros menores que os gerados com o kernel-A. É interessante destacar a melhora nos ajustes obtidos com os kernels A e B para as amostras Maxsorb e WV-1050, que apresentam maior capacidade adsorptiva e consequentemente maior grau de heterogeneidade, e para a amostra hipotética, cujo erro residual obtido com o kernel-A foi discrepante dos valores obtidos para as outras amostras. Com relação às duas duplas de amostras de mesmo material precursor, nota-se que as amostras de maior grau de ativação (W2 e CF-P15) apresentam maior erro residual quando aplicado o kernel-A. Ao serem avaliados os erros obtidos com o kernel-B, os valores obtidos para amostras W1 e W2 foram os mesmos e para as amostras CF-P10 e CF-P15 os valores foram próximos.

4.2.8 Influência da quantidade de tamanhos de poros

Os dois carbonos que se mostraram mais sensíveis aos modelos heterogêneos, o Maxsorb e o WV-1050, foram caracterizados a partir da deconvolução do kernel-Teste. Sete tamanhos de poros foram selecionados para cada amostra, de modo que foram utilizadas duas coleções com diferentes tamanhos de poros (Tabela 7). As PSDs obtidas para as amostras (Figura 47) mostraram tendência semelhante às obtidas com o kernel-B, com consideráveis volumes de poros atacados. Devido à pequena quantidade de poros disponíveis, é possível

observar um incremento no valor individual do volume dos poros. Os ajustes (Figura 48) foram superiores ao ajuste com o kernel-A, mesmo disponibilizando menos de um terço dos tamanhos de poros do kernel-B, desvinculando-se a quantidade de poros ao ganho no ajuste.

Tabela 7 – Tamanhos de poros selecionados para compor os kernels-teste.

Tamanhos de poros (\AA)							
Maxsorb				WV-1050			
7,6	8,9	10,7	15,2	7	8,2	9,7	11,5
18,5	22,7	38,3		16,6	25,1	34,4	

Figura 47 – PSDs dos carbonos Maxsorb e WV-1050, obtida com os kernels-Teste.

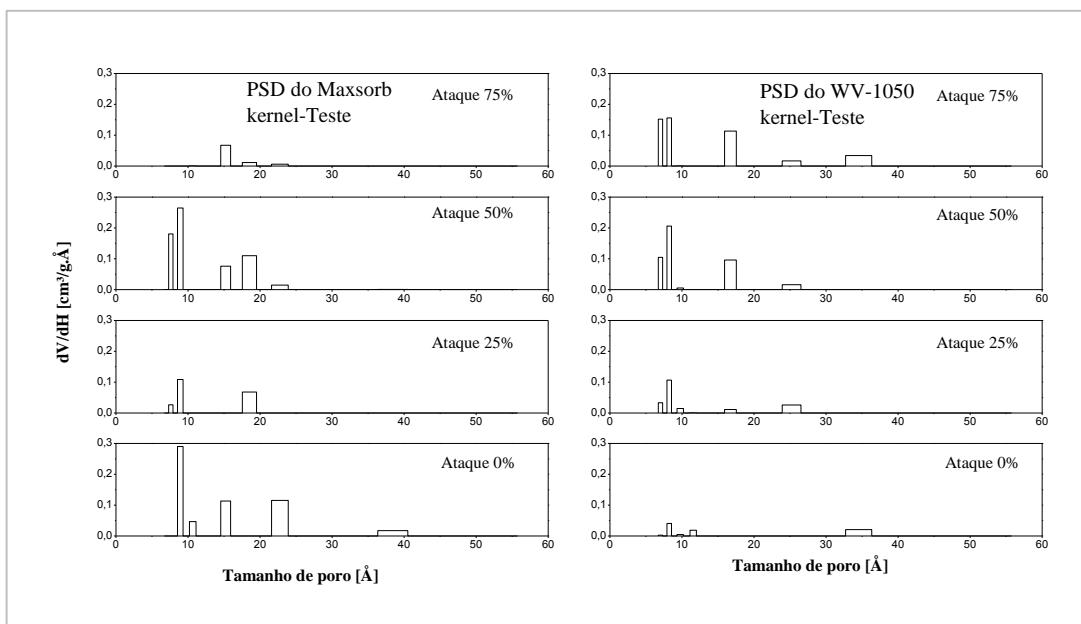
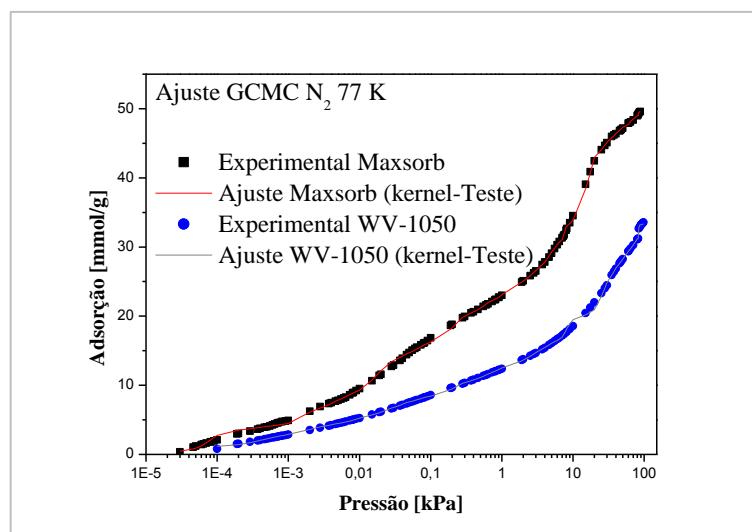


Figura 48 – Ajustes às isotermas experimentais: Maxsorb e WV 1050 com o kernel-Teste.

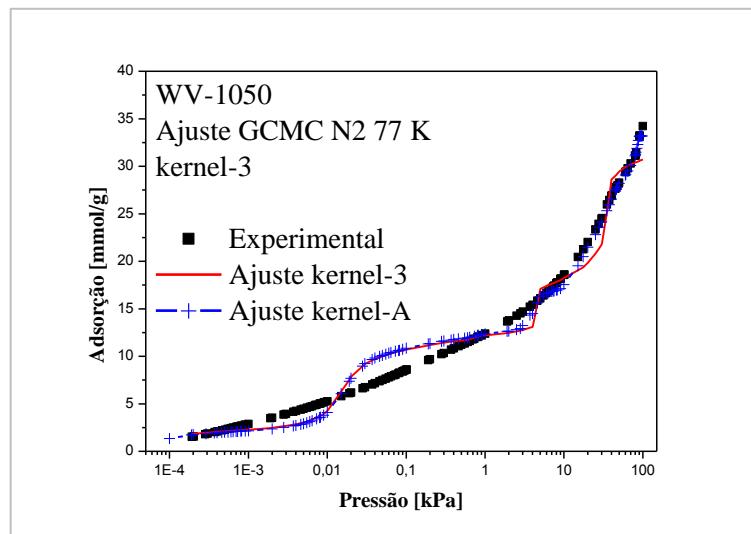


4.3 Kernel mínimo e modelo virtual simplificado

Para o carbono ativado WV-1050 foram selecionados três tamanhos de poros perfeitos representativos dos regimes de preenchimento de poro: 8,9, 18,5 e 27,9 Å, que formaram um novo banco de isotermas simuladas, o chamado kernel mínimo ou apenas kernel-3. O ajuste obtido a partir do kernel-3 (Figura 49) mantém semelhanças com o obtido com o kernel-A com acordo entre isotermas simulada e experimental mais pobre para pressões $P > 5$ kPa. De forma geral a perda de informação não foi tão significativa visto que, com exceção das pressões acima de 5 kPa, a isoterma continua muito semelhante à obtida com a distribuição baseada na coleção com 22 poros.

O tamanho médio de poros convencional para o WV-1050 é de aproximadamente 25 Å (valor obtido a partir da PSD com o kernel-A). A distribuição obtida pela deconvolução do kernel-3 aponta para uma composição de 3 poros com 8,9, 18,5 e 27,9 Å e volumes de 0,13, 0,38 e 0,55 cm³/g respectivamente. Um único poro de 25 Å falha totalmente em reproduzir a isoterma de adsorção. Além disso, não fornece informação significativa da fração de microporos (até 20 Å) que sabemos ser essencial para processos adsorptivos.

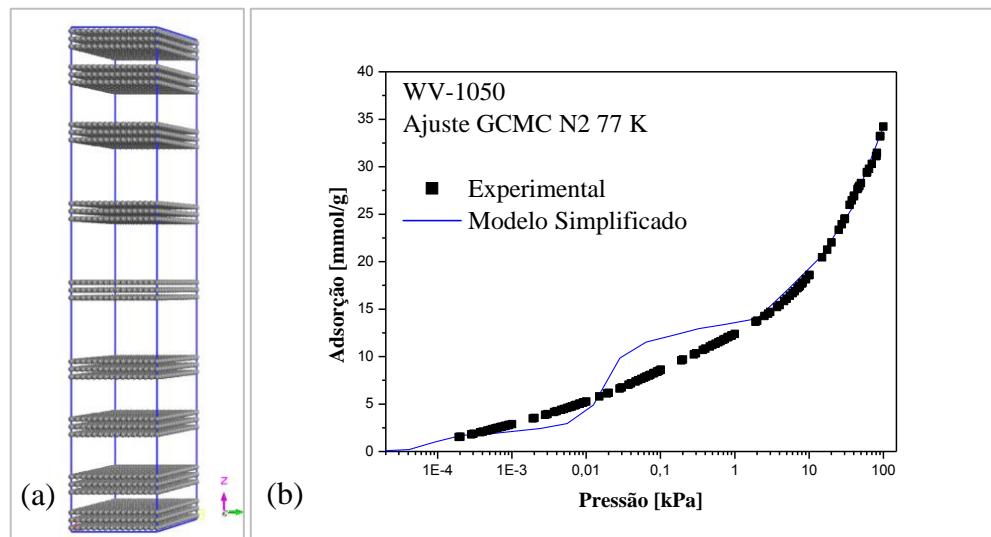
Figura 49 – Ajuste à isoterma experimental: WV-1050 com o Kernel-3.



Construiu-se o modelo de VPC simplificado aproximando os volumes encontrados com o kernel-3 para acomodar um número inteiro de poros. Assim, 10% do volume de poros totais foram atribuídos ao poro de 8,9 Å, 30% ao poro de 18,5 Å e 60% ao poro de 27,9 Å. Estes volumes correspondem a um modelo de VPC com dois poros de 8,9 Å,

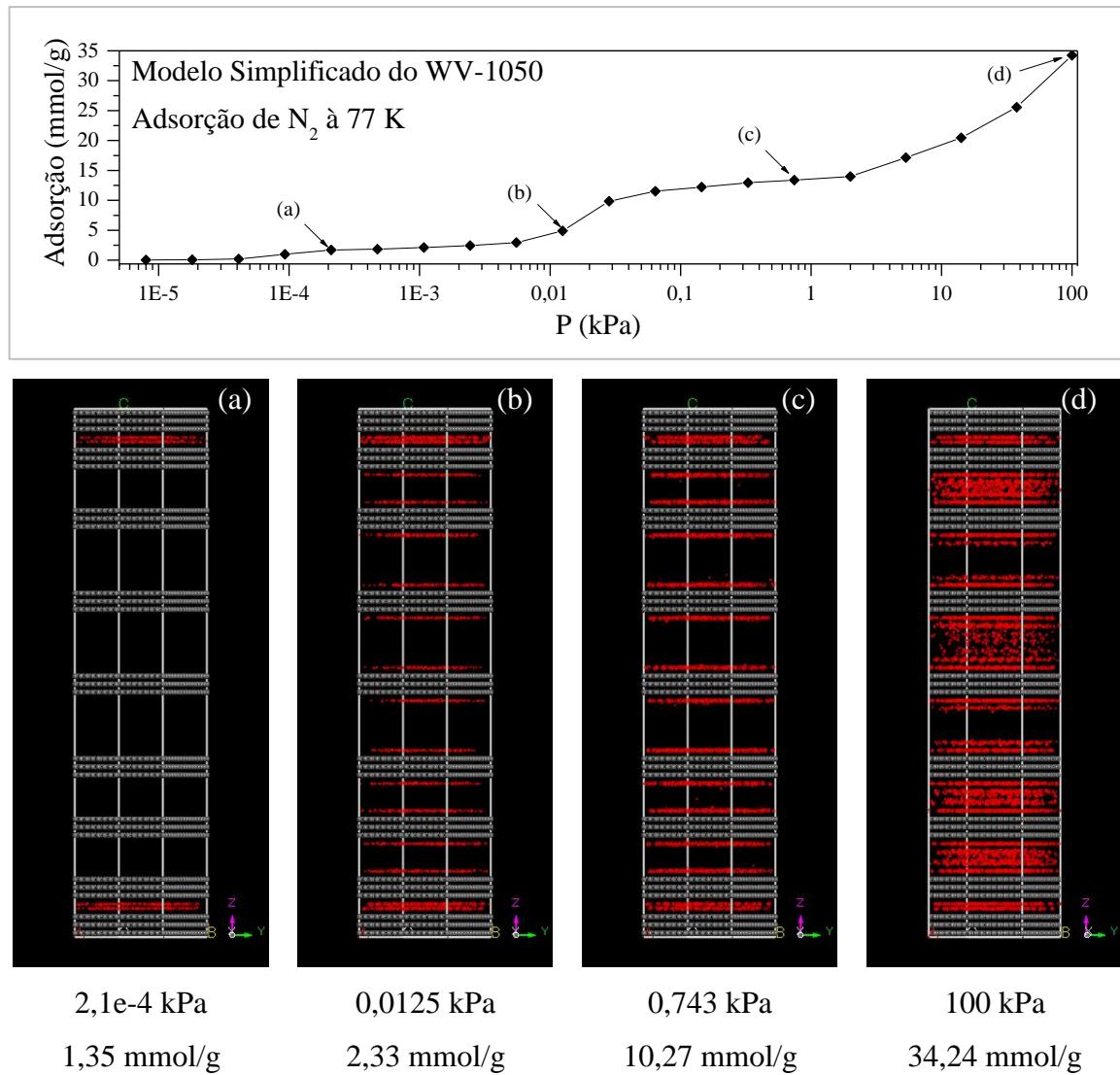
três poros de 18,5 Å e três poros de 27,9 Å (Figura 50 – a). A isoterma simulada do modelo simplificado de VPC foi comparada à isoterma experimental (Figura 50 – b).

Figura 50 – VPC simplificado do WV-1050 (esquerda); Experimental vs. simulada (direita).



A isoterma simulada do modelo VPC se ajustou bem para pressões superiores a 2 kPa, melhor até que o ajuste com isotermas de modelos de tamanhos individuais (kernel-3). Este efeito provavelmente está relacionado a influencia da interação inter-poros. Nas simulações com poros individuais um poro está separado do outro por seis camadas de folhas de grafeno, no entanto no modelo de VPC a separação é de apenas 3 camadas. Mays (1996) estabeleceu que, para N₂, quando a parede entre dois poros é menor que 5, as moléculas de gás que adsorvem em um poro influenciam na adsorção das moléculas do poro vizinho. Este efeito que não está presente nas simulações com poros individuais deve influenciar a adsorção no modelo de VPC já que os poros estão separados por apenas 3 camadas de grafeno. Ao longo da simulação foi possível acompanhar o preenchimento dos poros à medida que a quantidade adsorvia crescia revelando a isoterma do sistema (Figura 51). Com estes perfis de carregamento dos poros, fica clara a sequência de regimes de preenchimento, incialmente os poros menores são preenchidos (Figura 51 – a), seguidos dos intermediários (Figura 51 – b, c) e por fim os poros maiores (Figura 51 – d). Esta sequencia pode ser responsável pela suavização da isoterma em condições de pressão elevada.

Figura 51 – Carregamento de poros em quatro pontos de pressão.



5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram realizadas caracterizações texturais de oito amostras de carbono ativado, de diferentes materiais precursores e diferentes graus de ativação, e em todos os casos o ajuste obtido pela deconvolução do kernel de poro perfeitos, kernel-A, mostrou-se insatisfatório. De forma que o modelo molecular simplificado de carbono ativado não foi capaz de simular com exatidão tais amostras.

O kernel-B, contendo isotermas de poros imperfeitos, mostrou-se eficiente ao simular as isotermas experimentais das amostras analisadas com grande precisão, demonstrando a necessidade de modelos mais realistas para modelar amostras de carbono ativado. Ao analisar a variação entre os ajustes com e sem poros imperfeitos, pode-se observar que quanto maior a capacidade adsorptiva da amostra, maior a sensibilidade ao modelo de poros imperfeitos, o que reforça a hipótese de uma relação direta entre heterogeneidade e grau de ativação.

Um modelo de carbono ativado hipotético foi avaliado e sua isoterma simulada foi ajustada analisada como uma isoterma experimental, sendo caracterizado através da combinação de poros dos kernels A e B. Claramente o modelo contendo apenas poros perfeitos não foi capaz de simular esta amostra, apenas com a introdução de poros imperfeitos foi possível uma aproximação entre a isoterma simulada e o ajuste obtido pela deconvolução.

O teste realizado reduzindo a quantidade de poros disponíveis no kernel-B para simular as amostras mais heterogêneas, obteve ajustes satisfatórios. Comprovando que a grande quantidade de poros presentes no kernel-B não foi o fator decisivo para o incremento na qualidade dos ajustes, e sim a presença de poros heterogêneos.

No decorrer do estudo notou-se que a PSD mínima pode ser usada com vantagens para substituir o cálculo do tamanho médio de poros clássico. Como já comentamos, o valor médio clássico é muito usado na indústria devido à facilidade com que ele pode ser usado para comparar diferentes carbonos ativados (apenas um parâmetro). A nossa sugestão de PSD mínima agrupa dados significativos sem aumentar a dificuldade de interpretação dos resultados.

Como perspectivas futuras espera-se avaliar kernels de modelos atacados obtidos com diferentes gases sonda a fim de avaliar a possibilidade de aproximar as distribuições de tamanhos de poros obtidas com diferentes gases para uma mesma amostra de CA. Espera-se também implementar o VPC composto por tamanhos de poros representativos, através da utilização de poros imperfeitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, Michael P.; TILDESLEY, Dominic J. **Computer simulation of liquids**, New York: Clarendon Press Oxford, 1991.
- AZEVEDO, D.C.S.; RIOS, R.B.; LÓPEZ, R.H.; TORRES, A.E.B.; CAVALCANTE JR., C.L.; TOSO, J.P., ZGRABLICH, G. Characterization of PSD of activated carbons by using slit and triangular pore geometries. *Applied Surface Science*, v. 256, p. 5191-5197, 2010.
- BANSAL, Roop C.; GOYAL, Meenakshi. **Activated Carbon Adsorption**. New York: Taylor & Francis Group, 2005.
- BÍBLIA. Português. **Bíblia de Jerusalém**. São Paulo: Paulus Editora, 2002.
- BIGGS, M.J.; BUTS, A. Virtual porous carbons: what they are and what they can be used for. *Mol. Sim.*, v. 32, p. 579-593, 2006.
- BURCHELL, Timothy D. **Carbon Materials for Advanced Technologies**. Oxford: Elsevier Science Ltd., 1999.
- COUTINHO, K. Método Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos. In: VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, 7, 2000, Goiânia. **Anais da VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica. 1 ed.**, Goiânia: SBF. (Org.), v.1, p. 48-73, 2000.
- DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. *Adv. in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135–224, 2001.
- DAVIES, G.M.; SEATON, N.A. The effect of the choice of pore model on the characterization of the internal structure of microporous carbons using pore size distribution. *Carbon*, v. 36, p. 1473-1490, 1998.
- DAVIES, G.M.; SEATON, N.A. Development and validation of pore structure models for adsorption in activated carbons. *Langmuir*, v. 15, p. 6263-6276, 1999.
- DAVIES, G.M.; SEATON, N.A.; VASSILIADIS, V.S. Calculation of Pore Size Distributions of Activated Carbon from Adsorption Isotherms. *Langmuir*, v. 15, p. 8235-8245, 1999.
- DO, D.D.; DO, H.D. Modeling of Adsorption on Nongraphitized Carbon Surface: GCMC Simulation Studies and Comparison with Experimental Data. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 17531-17538, 2006.
- FRENKEL, Daan. SMIT, Berend. **Understanding Molecular Simulation**. New York: Academic Press, 2002.
- FRUTUOSO, L.F.A. **Caracterização de Carbono Ativado por Adsorção e Simulação Molecular Usando Metano como Gás-sonda**. 2010. Trabalho de conclusão de curso, (Graduação em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

- FURIMSKY, Edward. **Carbons and Carbon-Supported Catalysts in Hydroprocessing.** Cambridge: Royal Society of Chemistry Publishing, 2008.
- KANEKO, K. Specific intermolecular structures of gases confined in carbon nanospace. **Carbon**, v. 38, p. 287-303, 2000.
- KANEKO, K.; ISHII, C.; RUIKE, M.; KUWABARA, H. Origin of super high surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons. **Carbon**, v. 30, p. 1075-1088, 1992.
- KUMAR, K.V.; MÜLLER, E.A.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Effect of Pore Morphology on the Adsorption of Methane/Hydrogen Mixtures on Carbon Micropores. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 11820-11829, 2012.
- LENNARD-JONES, J.E. The equation of state of gases and critical phenomena. **Physica**, v. 4, p. 941-956, 1937.
- LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Powdered Activated Carbons and Activated Carbon Fibers for Methane Storage: A Comparative Study. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 1321-1328, 2002.
- LUCENA, S.M.P.; PAIVA, C.A.S.; SILVINO, P.F.G.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR., C.L. The effect of heterogeneity in the randomly etched graphite model for carbon pore size characterization. **Carbon**, v. 48, p. 2554-2565, 2010a.
- LUCENA, S.M.P.; FRUTUOSO, L.F.A.; SILVINO, P.F.G.; AZEVEDO, D.C.S.; TOSO, J.P.; ZGRABLICH, G. Molecular simulation of collection of methane isotherms in carbon material using all-atom and united atom models. **Colloids Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 357, p. 53-60, 2010b.
- MAGINN, E.J, **Molecular Theory and Modeling Chemical Engineering.** Notre Dame, USA: University of Notre Dame, 1997.
- MARSH, Harry; RODRÍGUEZ-REINOSO, Francisco. **Activated Carbon.** Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- MAYS, T.J. Simulation of adsorption and the design of activated carbon. In: Fundamentals of Adsorption: Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption, 5., 1996, Pacific Grove, ed. **M.D. LeVan**, Pacific Grove, California, 1996.
- METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A.W.; ROSENBLUTH, M.N.; TELLER, A.H.; TELLER, E.J. Equation of state Calculation by Fast Computing Machines. **J. Chem. Phys.**, v. 21, p. 1087-1092, 1953.
- OLIVEIRA, J.C.A.; MAIA, D.A.S.; TOSO, J.P.; LOPEZ, R.H.; AZEVEDO, D.C.S.; ZGRABLICH, G. Characterization of the PSD of activated carbon by heterogeneous surface mixed model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 437, p. 69-75, 2013.

- OBERLIN, A. TEM studies of carbonization and graphitization. In: Chemistry and Physics of Carbon, Ed. Thrower PA, v. 22., New York: Marcel Dekker Inc., p. 1-143, 1989.
- RAVIKOVITCH, P.I.; VISHNYAKOV, A.; RUSSO, R.; NEIMARK, A.V. Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from N₂, Ar, and CO₂ Adsorption Isotherms. **Langmuir**, v. 16, p. 2311-2320, 2000.
- RIOS, R.B.; SILVA F.W.M.; TORRES, A.E.B.; AZEVEDO, D.C.S., CAVALCANTE JR., C.L. Adsorption of methane in activated carbons obtained from coconut shells using H₃PO₄ chemical activation. **Adsorption**, v. 15, p. 271-277, 2009.
- ROBENS, E. Some items in the history of adsorption. **Studies in Surface and Catalysis**, v. 87, p. 109-118, 1994.
- ROQUE-MALHERBE, Rolando M.A. **Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials**. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.
- RUSSELL, B.P.; LEVAN, M.D. Pore Size Distribution of BPL Activated Carbon Determined by different methods. **Carbon**, v. 32, No. 5, p. 845-855, 1994.
- RUTHVEN, Douglas Morris. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: J. Wiley-Interscience, 1984.
- SEATON, N.A.; FRIEDMAN, S.P.; MACELROY, J.M.D.; MURPHY, B.J. The Molecular Sieving Mechanism in Carbon Molecular Sieves: A Molecular Dynamics and Critical Path Analysis. **Langmuir**, v. 13, p. 1199-1204, 1997.
- SEGARRA, E.I; GLANDTL, E.D. Model microporous carbons: microstructure, surface polarity and gas adsorption. **Chem. Eng. Sci.** v. 49, p. 2953-2965, 1994.
- SILVINO, P.F.G. **Modelagem molecular aplicada à caracterização de carbono ativado via isoterma de adsorção**. 2011. Trabalho de conclusão de curso, (Graduação em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- TAN, Z.; GUBBINS, K.E.J. Selective Adsorption of Simple Mixtures in Slit Pores: A Model of Methane-Ethane Mixtures in Carbon. **Phys. Chem.**, v. 96, p. 845-854, 1992.
- WILSON, J.D. Statistical approach to the solution of first-kind integral equations arising in the study of materials and their properties. **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 3911-3924, 1992.
- YANG, R.T. **Adsorbents: Fundamentals and applications**. New Jersey: J. Wiley, 2003.