

GEOVANNY BROETTO BESINELLA

**ARMAZENAMENTO DE METANO NA FORMA ADSORVIDA UTILIZANDO  
MATERIAIS POROSOS A BASE DE CARBONO**

CASCVEL  
PARANÁ – BRASIL  
MARÇO– 2019

GEOVANNY BROETTO BESINELLA

**ARMAZENAMENTO DE METANO NA FORMA ADSORVIDA UTILIZANDO  
MATERIAIS POROSOS A BASE DE CARBONO**

Dissertação apresentada à  
Universidade Estadual do Oeste do  
Paraná, como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Energia na Agricultura,  
para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Helton José Alves

CASCATEL  
PARANÁ – BRASIL  
MARÇO– 2019

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela força, fé e vontade para conquistar meus ideais;

À UNIOESTE por fornecer os recursos para a realização desta pesquisa;

Ao meu orientador professor Dr. Helton José Alves por todo apoio, auxílio, orientação e compreensão em vários momentos;

À assistente do Programa Vanderléia L. S. Schmidt por todo prontidão;

À Capes pelo incentivo financeiro concedido;

A Universidade Federal do Paraná por fornecer recursos e equipamentos para a realização desta pesquisa;

Aos técnicos e colegas do Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis;

Aos amigos Dilson, Erivelton (Selva) e Andrea

A minha família e principalmente a minha mãe, a mulher que me deu tudo para seguir em frente, esteve sempre ao meu lado com apoio incondicional, me protegendo e sempre me incentivando.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Ilustração esquemática do processo de adsorção. A: adsorvato; B: superfície externa ou do poro do adsorvente.....	10
<b>Figura 2.</b>	Representação dos diferentes tipos de poros: (a) fechados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interconectados, (f) irregulares; (g) representa a rugosidade da superfície.....	13
<b>Figura 3.</b>	Representação da distribuição das faixas de diâmetro de poro conforme classificação IUPAC; (A) macro, (B) meso e (C) microporos.....	14
<b>Figura 4.</b>	Tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC.....	15
<b>Figura 5.</b>	Classificação dos tipos de histereses conforme a da IUPAC.....	16
<b>Figura 6.</b>	Representação das formas alótropicas do carbono; (a) Diamante, (b) Grafite, (c) Lonsdaleíta, (d) C60 Buckminsterfulereno, (e) C540, (f) C70, (g) Carbono amorfo, (h) nanotubo de carbono de uma parede e (i) nanobud (j) grafeno.....	18
<b>Figura 7.</b>	Representação esquemática da preparação de carvões a partir de vários <i>templates</i> : a) microporosos; b) mesoporosos; c) macroporosos e d) nanotubos, utilizando como <i>templates</i> , zeólitos, sílica mesoporosa, sílica opala sintética e membrana alumina anódica AAO (do inglês anodic alumina oxide), respectivamente.....	20
<b>Figura 8.</b>	Esquema de síntese de carvões a partir de um <i>template</i> de sílica: 1) Impregnação do <i>template</i> , Polimerização do precursor de carvão e carbonização; 2) remoção do <i>templatede</i> sílica.....	23
<b>Figura 9.</b>	Esquematização da síntese do carvão CMK-1.....	24
<b>Figura 10.</b>	Representação esquemática da síntese do CMK-3.....	25
<b>Figura 11.</b>	Dissociação dos grupos silanóis na superfície das partículas de SiO <sub>2</sub> .....	26
<b>Figura 12.</b>	Esquema dos componentes do sistema de armazenamento.....	34
<b>Figura 13.</b>	Sistema de armazenamento de gases.....	34
<b>Figura 14.</b>	Gráfico das análises de DLS do <i>template</i> Aerosil-380®.....	36
<b>Figura 15.</b>	MEV da amostra de <i>template</i> (Aerosil 380®).....	37
<b>Figura 16.</b>	MEV da amostra C1-I.....	38
<b>Figura 17.</b>	MEV da amostra C1-II.....	39
<b>Figura 18.</b>	MEV da amostra C2-II.....	39
<b>Figura 19.</b>	MEV da amostra C3-II.....	40
<b>Figura 20.</b>	MEV da amostra C4-II.....	40
<b>Figura 21.</b>	MEV da amostra C5-II.....	41
<b>Figura 22.</b>	MEV da amostra C6.....	41

	II.....		
<b>Figura 23.</b>	MEV da amostra	C7-	42
	II.....		
<b>Figura 24.</b>	Seleção das áreas para análise de EDS do <i>template</i> .		43
<b>Figura 25.</b>	Distribuição dos elementos na superfície da amostra C1-I, (A) Oxigênio, (B) Carbono, (C) Sódio, (D) Silício.....		44
<b>Figura 26.</b>	Seleção de áreas para espectrômetro de raios X, C1-I (A), C1-II (B), C2-II (C) e C3-II (D), C4-II (E), C5-II (F), C6-III (G) e C7-III (H).....		44
<b>Figura 27.</b>	Espectrômetro de raios X, C4-II (A), C5-II (B), C6-III (C) e C7-III (D)..		47
<b>Figura 28.</b>	MET da amostra	C4-	48
	II.....		
<b>Figura 29.</b>	MET da amostra	C5-	48
	II.....		
<b>Figura 30.</b>	MET da amostra	C6-	49
	III.....		
<b>Figura 31.</b>	MET da amostra	C7-	50
	III.....		
<b>Figura 32</b>	Isotermas de adsorção e dessorção do <i>template</i> Aerosil-380®.....		51
<b>Figura 33.</b>	Isotermas de adsorção e dessorção da amostra C1 (A) antes da lixiviação, C1-I (B) e C1-II (C) após lixiviação.		52
	.....		
<b>Figura 34.</b>	Isotermas de adsorção e dessorção da amostra C2 (A) antes da lixiviação, C2-II (B) após lixiviação. ....		53
<b>Figura 35.</b>	Isotermas de adsorção e dessorção, C3 (A) antes da lixiviação e C3-II (B) após lixiviação.....		54
<b>Figura 36.</b>	Isotermas de adsorção e dessorção, C4 (A) antes da lixiviação e C4-II (B) após lixiviação.....		54
<b>Figura 37.</b>	Isotermas de adsorção e dessorção, C5 (A) antes da lixiviação e C5-II (B) após lixiviação.....		55
<b>Figura 38.</b>	Isotermas de adsorção e dessorção, C6 (A) antes da lixiviação e C6-III (B) após lixiviação.....		55
<b>Figura 39.</b>	Isotermas de adsorção e dessorção, C7 (A) antes da lixiviação e C7-III (B) após lixiviação.....		56
<b>Figura 40.</b>	Gráficos de distribuição do volume de poros na dessorção (dV(logv)cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) do <i>template</i> Aerosil-380®.....		61
<b>Figura 41.</b>	Gráficos de distribuição do volume de poros na dessorção (dV(logv)cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) dos carvões: C1-I (A), C1-II (B), C2-II (C), C3-II (D).....		62
<b>Figura 42.</b>	Gráficos de distribuição do volume de poros na dessorção (dV(logv)cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) dos carvões: C4-II (A), C5-II (B), C6-III (C) e C7-III (D).....		63
<b>Figura 43.</b>	Difratograma da amostra	C1-	64
	II.....		
<b>Figura 44.</b>	Difratogramas da C4-II (A), C5-II (B), C6-III (C), C7-III (D).....		65
<b>Figura 45.</b>	Espectroscopia de Raman do Grupo 1 amostra	C1-	68
	II.....		

<b>Figura 46.</b>	Espectroscopia de Raman do Grupo 2 de amostras.....	68
<b>Figura 47.</b>	Espectro de infravermelho da amostra C1-I, C1-II, C2-II e C3-II.....	71
<b>Figura 48.</b>	Espectro de infravermelho da amostra C4-II e C5-II.....	73
<b>Figura 49.</b>	Espectro de infravermelho da amostra C6-III e C7-III.....	74

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Composição média do biogás em percentual de volume.....	4
<b>Tabela 2.</b>	Propriedades físicas do metano.....	7
<b>Tabela 3.</b>	Propriedades de materiais sólidos adsorventes e suas capacidades de adsorção de metano.....	9
<b>Tabela 4.</b>	Propriedades texturais dos materiais sólidos adsorventes sintetizados presentes na literatura.....	21
<b>Tabela 5.</b>	Razões mássicas carbono/ <i>template</i> , volume de água usado na síntese gel.....	28
<b>Tabela 6.</b>	Identificação das amostras.....	30
<b>Tabela 7.</b>	Densidade absoluta das amostras carbonizadas após remoção de <i>template</i> .....	37
<b>Tabela 8.</b>	Propriedade texturais do <i>template</i> e das amostras carbonizadas antes da remoção de <i>template</i> .....	57
<b>Tabela 9.</b>	Propriedade texturais das amostras carbonizadas após remoção de <i>template</i> .....	58
<b>Tabela 10.</b>	Percentual dos elementos na composição das superfícies das amostras dos carvões porosos.....	72
<b>Tabela 11.</b>	Bandas e suas atribuições das amostras C1-I, C1II, C2-II e C3-II.....	73
<b>Tabela 12.</b>	Bandas e suas atribuições das amostra C6-III e C7-III.....	75
<b>Tabela 13.</b>	Bandas e suas atribuições das amostra C4 e C5.....	77



BESINELLA, Geovanny – Me. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, fevereiro, 2019. **Armazenamento de metano na forma adsorvida utilizando materiais porosos a base de carbono.** Dr. Helton José Alves.

**RESUMO** Devido à diversas questões técnicas inerentes ao armazenamento do metano, atualmente dentre as tecnologias mais comumente empregadas destacam-se o GNL (gás natural liquefeito) e GNC (gás natural comprimido), as quais dependem de altas quantidades de energia, cilindros e equipamentos com materiais de altas resistências, por questões de segurança, fazendo com que estas tecnologias apresentem custos elevados. No entanto, nos últimos anos a tecnologia de armazenamento em materiais porosos, denominada de GNA (gás natural adsorvido) vem sendo estudada como uma alternativa às tecnologias mais estabelecidas, já que emprega menores quantidades de energia e cilindros construídos com materiais mais leves e baratos. O biogás e o biometano surge como uma fonte energética propícia para auxílio e desenvolvimento da tecnologia GNA, uma vez que potencial energético a partir de matérias primas renováveis essa fonte oferece e mitigação de gases causadores dos efeitos estufa. Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo a síntese de materiais porosos a base de carbono, visando armazenamento de metano a 35 bar. A produção dos materiais adsorventes carbonáceos consistiu na síntese de carvões altamente porosos, os quais foram produzidos a partir de precursor de sacarose e *template* de sílica pirolisada, os quais foram submetidos à carbonização sob atmosfera inerte com rampa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  até a temperatura de  $700^{\circ}\text{C}$ , onde foi mantida por 1h, seguidos da lixiviação da sílica por meio de lavagem com solução de NaOH e ácido fluorídrico (HF). Visando avaliar o potencial dos materiais produzidos, realizou-se uma caracterização morfológica-textural e química dos mesmos. Desta forma, as amostras de carvão foram caracterizadas pelas técnicas de fisissorção de  $\text{N}_2$  (BET), picnometria de gás Hélio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de Raman, microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX), espectrometria de energia dispersiva (EDS), para a amostra de *template* foi empregada a análise de dispersão de luz dinâmica (DLS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). As caracterizações indicaram um material de alta área superficial ( $786,3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) com elevado volume de poros ( $1,92\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ), com grande conteúdo de microporos ( $0,37\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ) e mesoporos ( $1,55\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ), e ainda de diâmetro médio de poros de 32 Å. Análises de DRX e Raman apontam formação de material semicristalino semelhante ao óxido de grafeno. Os ensaios de adsorção de metano foram realizados a uma temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e até uma pressão de 35 bar, os ensaios alcançaram um aumento na capacidade de armazenamento em aproximadamente  $67,59\text{ V V}^{-1}$ , comparado com o cilindro vazio,  $28,89\text{ V V}^{-1}$ . Os ensaios de dessorção apresentaram 100% a  $50^{\circ}\text{C}$  em tempos de entrega (*delivery*) inferiores a 20 min. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)- Código de financiamento 001.

**PALAVRAS-CHAVE:** adsorção, sólidos porosos, combustível veicular.



BESINELLA, Geovanny - Me. State University of the West of Paraná, february, 2019.  
**Methane storage in the adsorbed form using porous materials based on carbon.** Dr. Helton José Alves.

**ABSTRACT**Due to the diverse technical issues inherent to the storage of methane, currently the most commonly used technologies are LNG (liquefied natural gas) and CNG (compressed natural gas), which waste high amounts of energy, cylinders and equipment with materials of high resistance, for security reasons, causing these technologies to present high costs. However, in the last years the technology of adsorption with porous materials (GNA) has been studied as an alternative to more established technologies, since it uses smaller amounts of energy and cylinders constructed with lighter and cheaper materials. Biogas and biomethane appear as an energetic source of support for the employment and development of GNA technology, as this source offers energy potential from renewable raw materials and mitigation of greenhouse gases. In this context, the present work has the objective of the synthesis of carbon-based porous materials, aiming the storage of methane at 35 bar. The production of carbonaceous adsorbent materials consisted of the synthesis of highly porous carbons, which were produced from sucrose precursor and pyrolysed silica *template*, which were subjected to carbonization under inert atmosphere with a heating ramp of 10 ° C min<sup>-1</sup> to the temperature of 700 ° C, where it was maintained for 1 h, followed by silica leaching by washing with NaOH solution and hydrofluoric acid (HF). Aiming to evaluate the potential of the materials produced, a morphological-textural and chemical characterization of the same was carried out. In this way, the charcoal samples were characterized by N<sub>2</sub> (BET), Helium gas pycnometry, scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray spectrometry (EDS), dynamic light scattering (DLS), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy were used for the *templates* sample. The characterization indicated a high surface area (786.3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) with high pore volume (1.92 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), with a high content of micropores (0.37 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) and mesopores ( 1.55 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), and also with a mean pore diameter of 32 Å. Analysis of DRX and Raman indicate the formation of semicrystalline material similar to graphene oxide. Methane adsorption tests were performed at a temperature of 25 ° C and up to a pressure of 35 bar, the tests achieved an increase in storage capacity by approximately 67.59 V V<sup>-1</sup> compared to the empty cylinder 28, 89 V V<sup>-1</sup>. The desorption experiments showed 100% at 50 ° C at delivery times of less than 20 min. This work was carried out with the support of the Coordination of Improvement of Higher Education Personnel - Brazil (CAPES) - Financing Code 001.

**KEY WORDS:** adsorption, porous solids, vehicular fuel.

## ÍNDICE

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Biogás/Metano.....	4
3.2. Utilização veicular de gás natural/biometano.....	6
3.3. Adsorção gás-sólido.....	9
3.4. Materiais porosos.....	13
3.5. Estruturas alótropas de Carbono.....	17
3.6. Carvões porosos preparados a partir de um <i>template</i> .....	19
3.7. Carvões preparados a partir de <i>templates</i> de sílica.....	22
3.7.1. Carvões preparados a partir de <i>template</i> de sílica MCM-48.....	23
3.7.2. Carvões preparados a partir de <i>template</i> de sílica SBA-15.....	24
3.7.3. Carvões preparados a partir de <i>template</i> de sílica Aerosil - 380®.....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1. Síntese dos Carvões Porosos.....	27
4.1.1. Preparação do gel.....	27
4.1.2. Carbonização Sob Atmosfera de N <sub>2</sub> .....	28
4.1.3. Remoção do <i>template</i> de sílica.....	28
4.1.4. Nomenclatura das amostras.....	29
4.2. Caracterização dos materiais adsorventes.....	30
4.2.1. Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	30
4.2.2. Picnometria de Gás Hélio.....	31
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
4.2.4. Espectrômetro de Raios X (EDS).....	31
4.2.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET-EDS).....	32
4.2.6. Difração de Raios X (DRX).....	32
4.2.7. Espectroscopia Raman.....	32
4.2.8. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	32

	(FTIR)						
4.2.9.	Dispersão	de	Luz	Dinâmica	(DLS)	33	
4.3.	Sistema de armazenamento de gases na forma adsorvida.....					33	
4.4.	Ensaio de armazenamento de metano.....					34	
4.5.	Cinética de Dessorção de CH <sub>4</sub> .....					35	
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....					35	
5.1.	Caracterização dos materiais adsorventes.....					35	
5.1.1.	Dispersão de Luz Dinâmica (DLS).....					36	
5.1.2.	Densidade Absoluta por picnometria de gás Hélio.....					37	
5.1.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....					37	
5.1.4.	Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS).....					43	
5.1.5.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....					48	
5.1.6.	Fisissorção de Nitrogênio.....					50	
5.1.7.	Difração de Raios X.....					64	
5.1.8.	Espectroscopia Raman.....					67	
5.1.9.	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....					70	
5.2.	Ensaio de armazenamento de CH <sub>4</sub> .....					76	
5.3.	Dessorção.....					78	
6.	CONCLUSÕES.....					79	
7.	REFERENCIAS.....					80	

## 1. INTRODUÇÃO

A alta dependência das fontes fósseis de energia, sobretudo a do petróleo e seus derivados, tem despertado a inquietude de pesquisadores no intuito de desenvolver tecnologias que visem cada vez mais o planejamento da utilização da biomassa. Tais tecnologias geralmente são criadas levando em consideração, dentre elas, segurança energética, o custo de geração de energia e o impacto associado, além da possibilidade de gerar benefícios sociais.

Outra vertente a ser analisada é o aumento da população mundial, da industrialização e das atividades agrícolas, uma vez que contribuem para a geração excessiva de resíduos orgânicos e inorgânicos, os quais vêm sendo utilizados para fins energéticos no mundo todo, evitando o agravamento ambiental e criando soluções energéticas locais (SILVA et al., 2014; ZABANIOTOU et al., 2010; COIMBRA-ARAÚJO et al., 2014).

A biodigestão anaeróbia tem sido descrita como tentativa de solucionar um passivo ambiental simultaneamente à geração de um biocombustível, o biogás. O biogás, que pode ser adquirido de diversas matérias-primas, é utilizado principalmente na queima direta ou em motogeradores para geração de energia elétrica, sendo que seu uso no setor de transportes tem fomentado diversos estudos nos últimos anos (COIMBRA-ARAÚJO et al., 2014).

A utilização veicular de biogás purificado (biometano), mesmo que marchando a passos lentos, apresenta grande potencialidade e perspectivas de alavancar uma transição das tecnologias atualmente utilizadas com o gás natural (GNV – Gás Natural Veicular) para o biometano (BORDELANNE et al., 2011; MURPHY et al., 2013; ÅHMAN, 2010).

O alto custo de transporte e a baixa densidade de energia do gás natural em condições normais de temperatura e pressão, limitam o potencial dos desenvolvimentos de veículos a gás natural (SÁEZ e TOLEDO, 2009).

Dentre as tecnologias utilizadas para o armazenamento e transporte de gás natural/metano, a que emprega a adsorção em sólidos porosos (GNA – Gás Natural Adsorvido) tem acordado grande interesse por ter menor custo e maior segurança, uma vez que emprega baixas pressões e temperatura ambiente (FEROLDI, 2017).

A tecnologia GNA foi identificada por vários pesquisadores anteriores como uma alternativa para aplicações em veículos devido à sua flexibilidade aprimorada de geometria, que é preferível para otimização de espaço de veículos quando comparado com a tecnologia convencional de GNV (FIRAS et al., 2001; YANG et al., 2005).

Em um sistema de adsorção de gás natural (GN), o gás é armazenado em um estado adsorvido dentro de adsorventes micro/mesoporosos, a uma pressão moderada de 3,5 MPa, isto é, igual à pressão da linha de um sistema de distribuição de GN (SAHOO et al., 2014; SHEN et al., 2015). Quando a tecnologia GNA é aplicada aos automóveis, o GN é primeiramente adsorvido em uma estação GNA e depois ocorre a dessorção gradual durante o processo de condução dos automóveis (ZHANG et al., 2017).

Em virtude da necessidade do desenvolvimento no setor veicular, no que tange a utilização de combustíveis gasosos, com enfoque ao armazenamento do biometano, o presente trabalho tem por alvo a produção de carvões, apresentando uma síntese de alta área superficial e alto volume de poros principalmente de microporos, de forma inovadora sendo simples e barata advindo de uma metodologia controlável e reprodutiva.

Neste cenário, o estudo proporciona um aprimoramento da síntese de materiais adsorventes envolvidas no armazenamento de combustíveis gasosos contribuindo de maneira expressiva para o desenvolvimento do setor.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivos Gerais**

Avaliar a capacidade de adsorção e dessorção de metano em pressão máxima de 35 bar e em temperatura ambiente de 25 °C por materiais porosos base de carbono sintetizados em laboratório.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Produção de material carbonáceo com alta área superficial e volume de poros a partir de uma síntese química simples envolvendo sílica, sacarose e água através de uma calcinação sob atmosfera de N<sub>2</sub> de forma a obter maximização da estrutura porosa desejada;

- Caracterizar o material a base de carbono de maneira a identificar o tipo de estrutura predominante;

- Avaliar a capacidade do material sintetizado para o armazenamento (adsorção) de CH<sub>4</sub> nos carvões em pressão máxima de 35 bar;

- Avaliar a capacidade de *delivery* (dessorção) de CH<sub>4</sub> dos carvões em temperatura de 45 °C.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Biogás/Biometano

Dentre os processos utilizados para o tratamento de efluentes industriais e agroindustriais, a digestão anaeróbia (DA) é uma alternativa ambiental e economicamente viável. Considerando que essa tecnologia é simples e promove a degradação dos poluentes de relevância ambiental, bem como torna possível produzir biofertilizante e ainda o biogás, sendo este, capaz de gerar calor, força motriz e eletricidade, sendo o produto de maior interesse na DA (FABBRI et al., 2014; BARROS et al., 2014).

A utilização do biogás como fonte energética, tem maior importância quando considerado o quesito sustentabilidade e geração de energia limpa, já que o biogás concentra gases de efeito estufa, sendo constituído principalmente de metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e com composição minoritariamente de elementos, como o gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) (BALAT E BALAT, 2009), conforme exposto na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição média do biogás em percentual de volume

Composição	Biogás			Gás Natural
	Nogueira (1986)	Alves et al. (2013)	CETESB (2014)	KAKAEE et al. (2014)
Metano ( $\text{CH}_4$ )	55-75%	50-70%	50-70%	88,1%
Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ )	25-45%	30-45%	25-50%	0,78%
Etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )	-	-	-	4,2%
Nitrogênio ( $\text{N}_2$ )	0-3%	0-1%	0-7%	5,2%
Hidrogênio ( $\text{H}_2$ )	0-2%	0-1%	0-1%	-
Gás Sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ )	0-1%	0-1%	0-3%	-

**Fonte:** adaptado de Feroldi(2016).

O metano é o composto presente no biogás de maior interesse, já que confere o poder calorífico do biogás, podendo ter sua variação de 5000 e 7000 kcal  $\text{m}^{-3}$ , dependendo da concentração presente, o que está diretamente relacionada com a matéria-prima utilizada no processo de biodigestão e com a eficiência do processo (ČEPANKO e BALTRÉNAS, 2011; OKUDOH et al., 2014).

O biogás pode ser obtido de diversas matérias-primas orgânicas, sendo geralmente produzido a partir de esterco animal, resíduos agrícolas, domésticos e agroindustriais (PORPATHAM et al., 2008).

No Brasil, a região Oeste do Estado do Paraná possui enorme potencial, destacando-se pela alta geração de efluentes agroindustriais orgânicos e de resíduos do confinamento de bovinos, suínos e aves que, segundo Coimbra-Araújo et al. (2014), possuem alto potencial para a produção de biogás.

Dado os inúmeros processos nos quais o biogás pode ser aplicado, tem-se a necessidade de conhecer as dificuldades de tornar sua utilização viável. O poder calorífico do biogás, por exemplo, é o fator chave para utilização deste na conversão em energia e, devido a isto, diversas técnicas de purificação são empregadas para o enriquecimento do metano, utilizadas principalmente para a remoção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  (CHMIELEWSKI et al., 2013). A remoção do  $\text{CO}_2$  é essencial para melhorar a qualidade do biogás, pois a presença deste diminui consideravelmente seu poder calorífico (TONGPRAWHAN et al., 2014).

As principais técnicas de remoção de  $\text{CO}_2$  envolvem principalmente processos microbiológicos (KAO et al., 2012; TONGPRAWHAN et al., 2014), separação criogênica (TUINIER e VAN SINT ANNALAND, 2012), adsorção (MONTANARI et al., 2011; IOVANE et al., 2014) e absorção (TYNELL et al., 2007; XIAO et al., 2014). O ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) é corrosivo, mesmo em baixas concentrações, e sua remoção é fundamental para as diversas aplicações do biogás (TAGLIABUE et al., 2012). Devido ao emprego do biogás em processos de conversão energética, torna-se essencial a remoção de tal composto para prolongar a vida útil de equipamentos e tubulações (ALVES et al., 2013).

Sua forma *in natura* possui potencial para produção de energia elétrica e térmica, porém, seu potencial não se resume a tais aplicações, podendo também ser utilizado depois de purificado ou enriquecido em  $\text{CH}_4$  (ALVES et al., 2013).

A versatilidade do biogás pode ser aumentada, quando este for submetido a processos de purificação e enriquecimento, sua utilização torna-se mais desejada nos diversos setores econômicos.

O enriquecimento do biogás se baseia na concentração do composto de maior interesse, o metano, sendo assim, quando o biogás é enriquecido a teores de metano próximo a 96%, suas propriedades tornam-se semelhantes às do gás natural, um combustível de origem fóssil (FEROLDI, 2017).

Portanto, o biogás purificado também pode ser facilmente aplicado como substituinte ou juntamente ao gás natural em veículos automotores (XIAO et al., 2014), o que no Brasil tornou-se realidade a partir da Resolução ANP 8/2015 (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), a qual regulamenta o uso e comercialização do biometano, bem como sua integração à rede de gás natural.

A Resolução ANP 8/2015, agregada de seu respectivo Regulamento Técnico 1/2015 especifica o biometano como biocombustível gasoso derivado da purificação do biogás, constituído essencialmente de metano, e que este conteúdo seja acima de 96,5% (mol) com exceção de localidades da Região Norte do Brasil, onde este conteúdo deve ser entre 90 e 94% (mol) para miscibilidade com o gás natural de Urucu, destas localidades.

### **3.2. Utilização veicular de gás natural/biometano**

Atualmente, a utilização veicular de biogás ainda é pouco explorada porém, desde a década 80 utiliza-se um combustível semelhante, o gás natural. Este gás, composto por uma mistura de hidrocarbonetos fósseis de baixa massa molar, pode ser extraído de rochas porosas que se encontram no subsolo terrestre e marinho, podendo muitas vezes estar próximo ou junto de reservas de petróleo (DOS SANTOS, 2002).

O custo do transporte ainda faz com que inúmeras reservas de gás fiquem em estagnação. Isto ocorre devido a distâncias encontradas entre a unidade exploradora e a região de demanda, o que pode ser uma característica positiva na cadeia do biogás, já que a oferta do biocombustível é criada no próprio local de produção (ODUMUGBO, 2010). Estas informações reforçam a necessidade de utilizar um combustível que permite seu aproveitamento *in loco*, como é o caso do biogás purificado.

A preocupação ambiental pelo uso exacerbado de fontes fósseis de energia, apesar da alta demanda mundial do gás natural no setor de transportes, tem contribuído para o desenvolvimento da cadeia do biogás, especialmente na sua inserção neste setor, a partir de processos que consiste na purificação e concentração do gás metano presente no biogás (KUMAR et al., 2011; WOLDEYOHANNES E MAJID, 2011).

Com a transição das tecnologias de uso do gás natural veicular para seu semelhante renovável, poder-se-á cumprir metas ambientais relacionadas ao desenvolvimento sustentável.

É observada a redução da participação do gás natural veicular em diversos países utilizando biogás purificado. Resultados positivos foram encontrados na Suécia, uma vez que desde 2008 a utilização de biogás é superior a de gás natural na sua frota veicular (PEREIRA et al., 2015; PETERSSON e WELLINGER 2009).

O fator econômico está principalmente ligado ao composto central destes combustíveis, o metano, que conseqüentemente reflete no custo da tecnologia utilizada no armazenamento e transporte do gás (LOZANO-CASTELLÓ et al., 2002). A escolha do uso veicular de biogás ou biometano, tende a atender benefícios econômicos, mesmo que benefícios ambientais e de segurança de energia também estejam presentes.

Para exemplificar, o metano, principal componente do gás natural e do biogás purificado, em condições normais de temperatura e pressão (CNTTP) está no estado gasoso (Tabela 2) e, portanto, sua densidade de energia (calor de combustão por unidade de volume) é de apenas 0,11% da gasolina. Considera-se que o metano tem uma densidade de energia baixa, cerca de 0,038 MJ L<sup>-1</sup>, e isso se reflete no custo do transporte e armazenamento deste combustível (LOZANO-CASTELLÓ et al., 2002).

**Tabela 2.** Propriedades físicas do metano

<b>Massa Molar (g mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ponto de Ebulição (K)</b>	<b>Temperatura Crítica (K)</b>	<b>Pressão Crítica (MPa)</b>	<b>Densidade Crítica (g cm<sup>-3</sup>)</b>
---	--------------------------------------	------------------------------------	----------------------------------	--

16,04	112	191	4,6	0,16
-------	-----	-----	-----	------

**Fonte:** LOZANO-CASTELLÓ et al. (2002).

Devido ao fator densidade energética, atualmente as tecnologias mais utilizadas para o armazenamento e transporte de gás natural (ou metano) empregam altas pressões ou temperaturas criogênicas a fim de aumentar a densidade energética do metano. GNL (Gás Natural Liquefeito) e a GNC (Gás Natural Comprimido) são exemplo disto, uma vez que possuem altos custos de investimento físico e energético, que podem facilmente inviabilizar um empreendimento.

A baixa temperatura crítica de metano significa que ele não é liquefeito com apenas o uso de pressão. Assim, na maioria dos processos industriais utilizam-se tanques que operam em temperaturas criogênicas a fim de aumentar a densidade de energia, o que aumenta drasticamente o custo energético (KUMAR et al., 2011).

Desta forma, devido ao alto custo associado às tecnologias GNL e GNC, uma tecnologia bastante promissora tem ganhado espaço nos últimos anos, a GNA (gás natural adsorvido), que consiste no emprego de materiais adsorventes para armazenar gás natural (ou biometano) a pressões baixas (3,5-4 MPa) e temperatura ambiente (BILOE et al., 2001).

Na tentativa de favorecer o uso de tecnologia GNA, o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE – *Department of Energy*) estabeleceu que a capacidade de armazenamento de gás natural ou metano em materiais adsorventes atingisse  $180 \text{ V V}^{-1}$  (volume de gás nas Condições Normais de Temperatura e Pressão - 25 °C e 1,01 bar – por volume do cilindro de armazenamento) (BURCHELL e ROGERS, 2000).

Diversos autores têm desenvolvido métodos e adsorventes capazes de atender as normas estabelecidas pelo DOE. Assim, o estudo dos fenômenos de adsorção é essencial para o entendimento e desenvolvimento da tecnologia GNA.

Apesar de inúmeros autores sintetizarem materiais sólidos capazes de adsorver metano em proporções superiores a  $160 \text{ V V}^{-1}$ , na temperatura ambiente e pressões baixas ou moderadas, a dessorção ou descarga destes materiais ainda é problemática pela ocorrência da desativação destes materiais e, principalmente, pela

necessidade energética no processo de dessorção que pode variar de acordo com o material adsorvente (PUPIER et al., 2005; SAHOO et al. 2014).

Devido às menores pressões utilizadas com a tecnologia GNA, os sistemas de confinamento apresentam baixa autonomia quando confrontados com as tecnologias GNL e GNC, sendo necessários cilindros de armazenamento maiores para equiparar as autonomies.

Por outro lado, GNA é uma tecnologia que apresenta menores custos na fabricação dos cilindros que podem ser de materiais leves como o alumínio, diferentemente das tecnologias GNL e GNC, que empregam altas pressões, demandando maior segurança (BILOE et al., 2001; SANTOS et al., 2014; SHEN et al., 2015).

É importante salientar que o uso de cilindros construídos com ligas leves também refletirá no consumo de combustível veicular que será inferior aos veículos que utilizam cilindros mais robustos oriundos das tecnologias GNL e GNC, necessários à segurança. Neste balanço, a tecnologia GNA mostra-se bastante favorável à aplicação em veículos e sistemas estacionários por apresentar maior segurança aos manipuladores e usuários além de baixo custo (se empregado cilindros e adsorventes acessíveis).

### **3.3. Adsorção Gás-Sólido**

De acordo com Menon e Komarneni (1998), adsorção de gases é um processo exotérmico, ou seja, libera energia para o ambiente (vizinhança) e o processo inverso, chamado dessorção, é endotérmico. Na Tabela 3 estão listados diversos materiais adsorventes de gás natural e suas respectivas capacidades de adsorção.

**Tabela3.** Propriedades de materiais sólidos adsorventes e suas capacidades de adsorção de metano

<b>Adsorvente</b>	$A_{\text{superficial}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V.V^{-1}$	$T_{\text{Temperatura}}$ / $P_{\text{Pressão}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )/(bar)	<b>Autor</b>
Carvão ativado (Casca de côco)	1587	>75	25/35	PERRIN et al. (2004)
Carvão ativado <sup>1</sup>	-	95	25/35	PUPIER et al. (2005)
Carvão ativado (carvão mineral)	3290	166	25/40	CASTELLÓ et al. (2002)
Nanoestrutura de Grafeno (MGN) <sup>2</sup>	-	310	25/35	CHEN et al. (2012)
Carbono-Zeólita	1127	67,93	0/35	ANTONIOU et al. (2014)
Nanotubos de carbono	2804	160,79	25/35	DÜREN et al. (2012)
MCM-41	754	41,7	25/35	DÜREN et al. (2004)

<sup>1</sup>com polímero termoplástico e grafite;

<sup>2</sup>multicamadas nanoestruturadas de grafeno;

**Fonte:** Adaptada de Feroldi et al., (2016).

O processo de adsorção é regido pela natureza dos sólidos adsorventes e pelas forças distribuídas ao longo da superfície ativa e poros, então, as interações envolvidas são dependentes das estruturas do adsorvente e do adsorvato como tamanho de cristal e poro, pureza do adsorvente e adsorvato, tamanho do adsorvato e geometria dos poros (CRACKNELL et al., 1993; PERA-TITUS, 2014).

A adsorção gás-sólido ocorre de duas maneiras, dependendo da atividade química do gás empregado e do material sólido: por adsorção física ou fisissorção (forças de van der Waals) forças responsáveis pela condensação dos vapores gasosos; e por adsorção química ou quimissorção (ligações químicas), interações

químicas capazes de formar um composto químico intermediário (HO et al., 2014; ROUQUEROL et al., 1999). Na Figura 1 está disposto o esquema adsorção.



**Figura1.** Ilustração esquemática do processo de adsorção. A: adsorvato; B: superfície externa ou do poro do adsorvente.

**Fonte:** Adaptado de Adamson e Gast (1997).

Na adsorção física de moléculas gasosas, também chamada de fisissorção em materiais sólidos, diversas forças de atração são exercidas pelo material adsorvente (ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, eletrostáticas e van der Waals) (GADIPELLI e GUO, 2015) e, apesar destas serem consideradas forças de interação fraca, são suficientes para aumentar a quantidade de gás armazenado em câmaras ou cilindros, sendo um processo reversível (MARCO-LOZAR et al., 2014).

Neste tipo de adsorção a energia de ligação adsorção-adsorvato apresenta um valor entálpico médio de 20 kJ/mol, sendo um processo que interessa às operações unitárias por ser reversível (Moura, 1997).

A adsorção em sólidos adsorventes permite expandir a capacidade de armazenamento, em comparação com o gás natural comprimido ou metano puro às mesmas condições de temperatura e pressão (BECKNER e DAILLY, 2016). O armazenamento de metano é comumente realizado pelo emprego de materiais adsorventes microporosos dependendo das condições de temperatura e pressão empregadas. Para o processo de adsorção em pressões baixas (próxima a ambiente), materiais microporosos com diâmetro de poros acima de 7,6 Å (diâmetro superior a duas moléculas de metano) são os mais recomendados (MENON e KOMARNENI, 1998; ZHENG et al., 2015).

A adsorção ocorre predominantemente nos poros capazes de criar um potencial atrativo suficientemente alto, tal situação é satisfeita assim que as paredes

dos poros estão tão próximas umas das outras que seus próprios campos potenciais se sobrepõem (TAN e GUBBINS, 1990; CELZARD, 2004).

A partir de simulações numéricas, os poros em forma de fenda se mostraram mais aptos a maior armazenamento volumétrico de metano do que qualquer outra geometria (CRACKNELL et al., 1993), e ainda apontaram que a densidade máxima da fase adsorvida é alcançada dentro dos poros da fenda de 1,12-1,14 nm de diâmetro (TAN e GUBBINS, 1990; MATRANGA et al., 1992; CHEN et al., 1997).

A escolha do material adsorvente deve considerar três parâmetros: seletividade; reversibilidade; e área específica. A seletividade permite o emprego de um determinado adsorvente para cada caso, sendo ajustada conforme a geometria molecular e a taxa de difusão do adsorvato.

A reversibilidade garante ao adsorvente a capacidade de liberar com facilidade o adsorvato pelo processo de dessorção, permitindo também a regeneração do material para novo ciclo. Materiais com alta área superficial também é recomendada, uma vez que este fator está diretamente ligado à capacidade de adsorção. Quanto maior for a área específica e o volume de poros seletivos ao adsorvato, maior será a capacidade de armazenamento (MADEIRA, 2008).

Como exemplo, Al-Asheh et al. (2010) alcançaram descargas de 92,3% do metano adsorvido em filipsita ( $46 \text{ V.V}^{-1}$ ), enquanto Yaping et al. (2004) somente alcançaram descargas próximas a 50% do total adsorvido, empregando carvão ativado úmido. A problemática da capacidade de dessorção dos materiais adsorventes não se limita apenas à composição ou conformação física em que se encontra, mas envolve também o sistema de trabalho.

Uma vez que o processo de dessorção é endotérmico, à medida que o gás é liberado dos sistemas de armazenamento há o aumento da necessidade energética, isso se deve pelas diversas camadas de gás adsorvidas nas superfícies dos materiais adsorventes, ou seja, à medida que há mais gás adsorvido no material, maior a energia requerida para dessorção.

Para viabilidade, Santos et al. (2014) idealizaram um sistema que aumenta a capacidade de dessorção de gás natural, onde parte do gás armazenado circulado em um trocador de calor (alimentado pelos gases de exaustão do escape) e re-

injetado forçadamente no sistema a fim de promover a transferência de calor para o leito adsorvente.

Em adição, a eficácia do emprego de sistemas de transferência de calor na dessorção gás-sólido também pode ser aumentada com auxílio de baixas taxas de descarga nos sistemas de armazenamento de gás natural ou metano, uma vez que Sahoo et al. (2014) alcançaram eficiências de 92,8 e 88,7% para taxas de descarga de  $1 \text{ Lmin}^{-1}$  e  $5 \text{ Lmin}^{-1}$ , respectivamente, com o fornecimento de  $80^\circ\text{C}$  dos gases de escape.

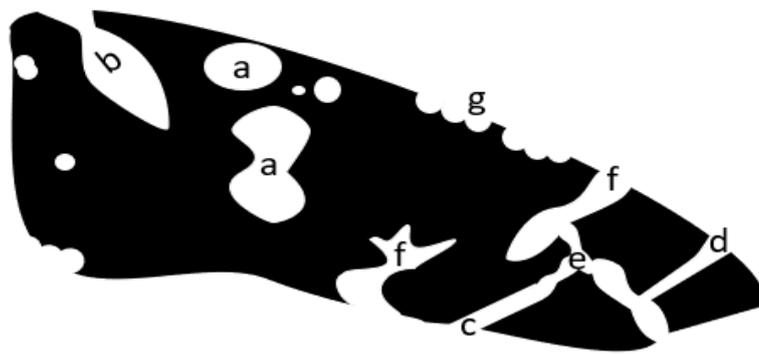
### **3.4.Materiais Porosos**

Materiais de carbono poroso têm recebido atenção devido às suas muitas aplicações, sendo aplicados à separação de gases, purificação de água, suportes de catalisadores e eletrodos para capacitores de camada dupla eletroquímicos e células de combustível (PATRICK, 1995; RODRIGUEZ-REINOSO, 1998).

Dentre os inúmeros materiais sólidos adsorventes utilizados no armazenamento de gás natural ou mesmo biometano, o carvão ativado é o mais utilizado no setor, devido à facilidade de sintetizá-los e a infinidade de precursores, também muitas vezes de fácil acesso (POLICICCHIO et al., 2013).

A proposta de desenvolver novos materiais adsorventes também abre ainda mais os caminhos para a consolidação da tecnologia, uma vez que é fundamental sua viabilidade e acessibilidade às diversas regiões do mundo (FEROLDI et al., 2016; SUN et al., 2014).

Os poros podem ser classificados como abertos ou fechados, segundo a sua disponibilidade a um fluido externo. Na Figura 2, podem ser vistos vários tipos de poros fechados (a) e abertos (b, c, d, e, f). Os poros fechados são inativos quanto ao fluxo de líquidos e gases, mas exerce influência sobre as propriedades mecânicas, a densidade e a condutividade térmica.

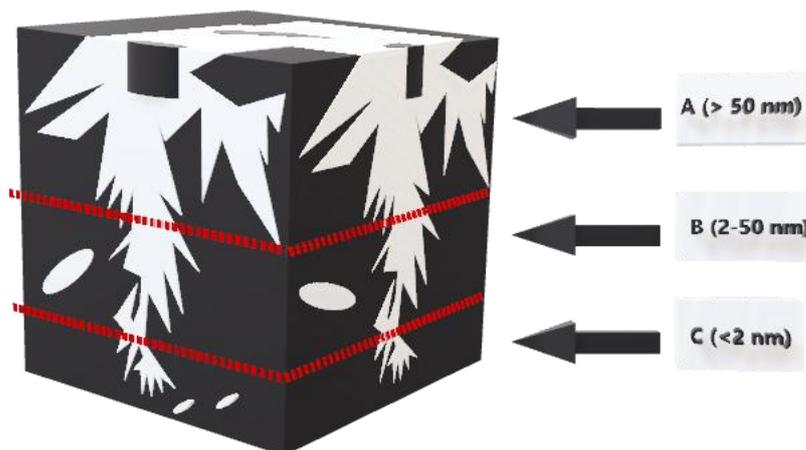


**Figura2.** Representação dos diferentes tipos de poros: (a) fechados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interconectados, (f) irregulares; (g) representa a rugosidade da superfície.

**Fonte:** adaptado de CIESLA e SCHUTH, 1999.

Os carvões ativados são materiais sólidos que possuem estrutura bastante porosa e alta variabilidade no diâmetro destes poros, sendo estes microporosos (<2nm), mesoporosos (2-50nm) e macroporosos (>50nm) conforme classificação IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (THOMMES et al., 2015).

Os poros também podem ser caracterizados pelo diâmetro do poro. A Figura3, apresenta as faixas de diâmetros relativas aos micro, meso e macroporos.

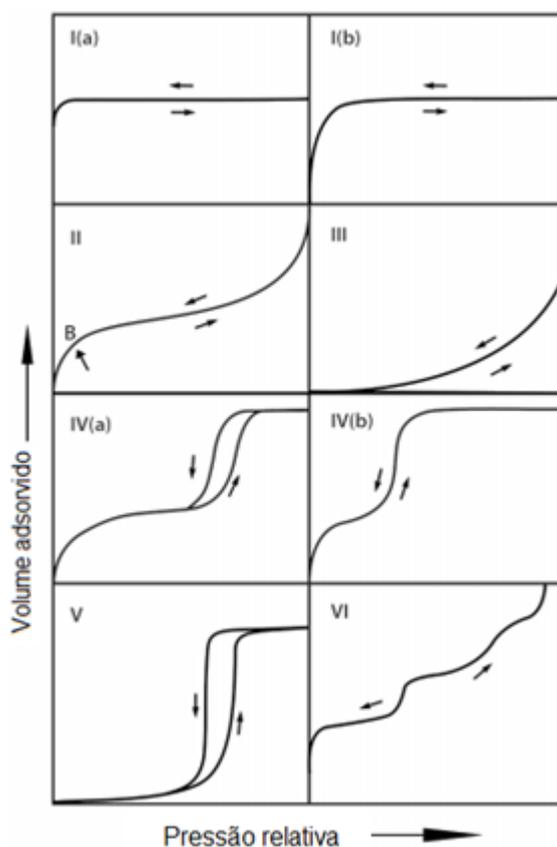


**Figura3.** Representação da distribuição das faixas de diâmetro de poro conforme classificação IUPAC; (A) macro, (B) meso e (C) microporos.

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância. Através das formas das isotermas obtidas diversos detalhes são revelados sobre as características

domaterial. O formato da isoterma é em função do tipo de porosidade do sólido. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto posteriormente aos outros cinco.

A Figura4. mostra os seis tipos de isotermas, seguindo a classificação da IUPAC.



**Figura4.** Tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC.

**Fonte:** Adaptado de THOMMES et al., 2015.

As isotermas do tipo I mostram um rápido aumento de gás adsorvido à medida que se aumenta a pressão, até um patamar. Essa isoterma é dada para sólidos microporosos tendo superfície externa pequena e é também obtida quando a adsorção forma apenas uma monocamada (THOMMES et al., 2015).

Isotermas do tipo II são características de adsorventes não porosos ou macroporosos. Isotermas do tipo III não são comuns, mas originam-se sob condições nas quais as moléculas de gás têm maior afinidade uma pelas outras do que pela superfície do adsorvente.

Isotermas do tipo IV são obtidas com adsorventes mesoporoso, está isoterma na maioria dos casos, exibe uma proeminente região na qual a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente.

As isotermas do tipo IVa a condensação capilar é seguida por histerese, ocorrendo quando a largura do poro excede uma certa largura crítica, que é condicionado o sistema de adsorção e da temperatura.

As isotermas do tipo IVb são observadas em adsorventes com mesoporos de menor largura, mesoporos cônicos e cilíndricos que são fechados na extremidade cônica.

Isotermas do tipo V são incomuns e podem aparecer em certos adsorventes porosos. Elas estão relacionadas às isotermas do tipo III em que a interação adsorvente-adsorbato é fraca, mas o preenchimento dos poros também ocorre, levando valor limite de adsorção para altos valores de  $P/P_0$ .

A Isotermas do tipo VI representa a adsorção gradual da multicamada e são associadas a adsorção sobre superfície não porosa uniformes, essas isotermas são uma variante do tipo II.

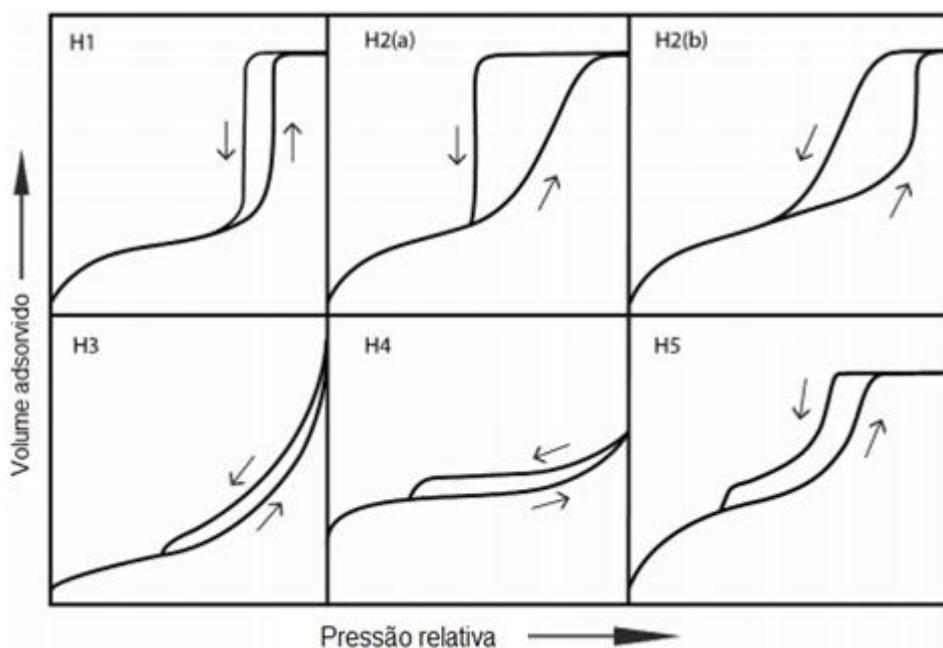
Conforme Web e Orr (1997) o fenômeno da histerese de adsorção é explicado satisfatoriamente pela teoria da condensação capilar que está usualmente associado com a condensação capilar em mesoporos e aparece na faixa de adsorção em multicamadas, ou seja, significa que a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção.

Muitas formas diferentes de loops de histerese foram relatadas, mas os principais tipos são mostrados na Figura 6.

Os tipos H1, H2 (a), H3 e H4 foram identificados na classificação original da IUPAC de 1985, que agora é estendida à luz de descobertas mais recentes (THOMMES et al., 2015).

É amplamente aceito que existe uma correlação entre a forma do loop de histerese e a textura do adsorvente. Uma classificação empírica das alças de histerese (nos tipos H1, H2, H3, H4) foi dada pela IUPAC em 1985 (Sing et al. 1985).

Na Figura 5 estão organizadas as classificações das alças de histerese.



**Figura5.** Classificação dos tipos de histereses.

**Fonte:** Adaptado de Thommes et al., 2015.

Dois tipos de histereses são características de materiais mesoporoso, sendo elas as dos tipos H1 e H2. O tipo H1 é representativo de um adsorvente com uma estreita distribuição de poros relativamente uniforme. Enquanto o tipo H2 está associado com uma estrutura mais complexa, no qual a distribuição do tamanho de poro e a forma não estão bem definidas.

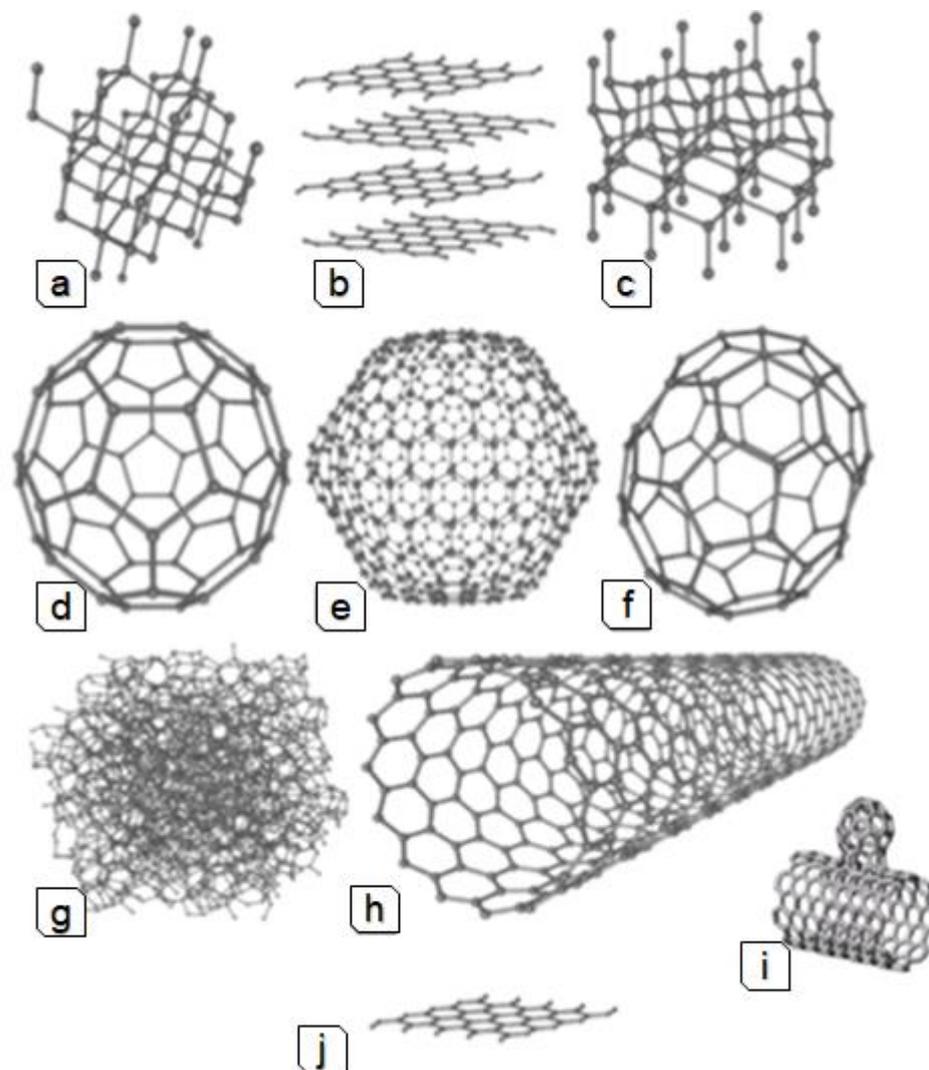
Os tipos H3 e H4 não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas. Esta é uma evidência clara de que os adsorventes não possuem estruturas mesoporosas bem definidas.

Um estudo realizado por Ravikovitch e Neimark (2002) concluiu que a pressão de cavitação e, respectivamente, o menor ponto de fechamento da histerese podem depender da geometria do poro, ou seja, do tamanho e forma do poro.

### 3.5. Estruturas alótropas de Carbono

O Carbono é um elemento que possui uma grande flexibilidade de ligação, o que permite aos sistemas à base de carbono, a existência de diversos alótropos e estes com uma variedade igualmente grande de propriedades físicas, resultado da dimensionalidade destas estruturas (KAUCZ, 2017).

A Figura6 representa os alótropos baseados em carbono mais conhecidos, como diamante, grafite, grafeno, fulereno, carbono amorfo e nanotubo de carbono.



**Figura6.** Representação das formas alótropicas do carbono; (a) Diamante, (b) Grafite, (c) Lonsdaleíta, (d)  $C_{60}$  Buckminsterfulereno, (e)  $C_{540}$ , (f)  $C_{70}$ , (g) Carbono amorfo, (h) nanotubo de carbono de uma parede e (i) nanobud (j) grafeno.

**Fonte:** Adaptado de Computer Information Systems, 2016.

Alguns desses alótropos possuem curiosidades bem interessantes, e por esse motivo serão brevemente descritos na sequência. O fulereno é formado por moléculas contendo 60 átomos de carbono ( $C_{60}$ ), em arranjos nas formas de pentágonos e hexágonos, dando a ele um formato de bola de futebol icosaédrica (KROTO et al., 1985).

Em 2007, outra nanoestrutura de carbono híbrido foi obtida com moléculas C<sub>60</sub> covalentemente ligadas à parede lateral de nanotubos de única camada, esta nova nanoestrutura foi chamada de nanobud de carbono. (AHANGARI et al., 2015).

Em 1991, Sumioliijima, obteve os nanotubos de carbono, a partir de um subproduto de uma síntese de fulerenos, sua estrutura é formada por uma folha de grafeno enrolada, com diâmetro de dimensões nanométricas e comprimento podendo chegar até centímetros (KAUCZ, 2017).

O arranjo de uma folha de grafeno consiste em uma distribuição bidimensional de átomos de carbono com hibridização sp<sup>2</sup>, ligados em hexágonos; o empilhamento dessas folhas ocasiona na estrutura do grafite(IIJIMA, 1991).

Os nanotubos de carbono são nanoestruturas únicas com propriedades eletrônicas e mecânicas notáveis. Algumas decorrentes da estreita relação entre nanotubos de carbono e grafite, e alguns de seus aspectos unidimensionais. Inicialmente, os nanotubos de carbono despertaram grande interesse na pesquisa devido a sua estrutura inusitada (DRESSELHAUS, 1995).

### **3.6.Carvões porosos preparados a partir de um *template***

Os carvões porosos são geralmente obtidos através da carbonização de um precursor de origem natural ou sintética. No entanto, a preparação de carvões microporosos requer uma abordagem diferente, envolvendo a utilização de um *template*.

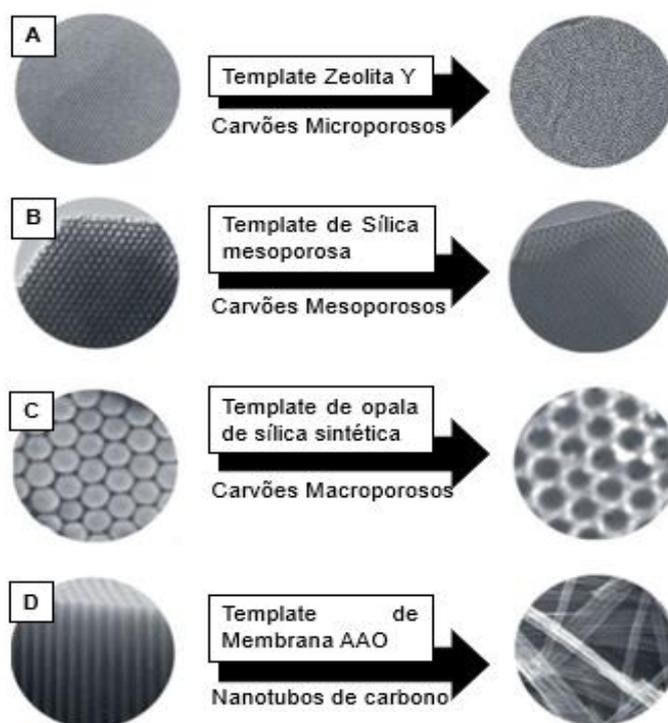
Há mais de três décadas, Knox et al. 1986, foram os pioneiros na síntese de *templates* de carvões porosos, reportando que a sílica gel pode ser impregnada com precursores poliméricos, sendo depois polimerizados de modo a formar uma rede envolvendo a sílica. A carbonização do revestimento polimérico e a dissolução subsequente do *template* de sílica gel originaram um carvão mesoporoso com uma estrutura rígida, possuindo também alguns microporos, sendo que o material sintetizado exibia uma área superficial na ordem dos 500 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e um volume de poros total de 2 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>.

Segundo Van der Voort et al. (2008), a descoberta de que materiais mesoporosos regulares com uma distribuição de tamanho de poro muito estreita,

podiam ser preparados pela hidrólise e condensação de precursores inorgânicos (processo sol-gel) na presença de micelas surfactantes (*template*), representou um grande avanço na síntese de materiais porosos.

A partir daí, têm sido sintetizados muitos materiais porosos de carbono com tamanho de poro uniforme, tendo microporos, mesoporos e macroporos, a partir de *templates* inorgânicos (ANDRADE, 2009). Muitos *templates* inorgânicos têm sido estudadas, tais como sílica mesoporosa, sílica coloidal, nanopartículas de sílica e zeólitas, nas quais a estrutura textural e de poros dos materiais de carbono poroso pode ser controlada (KRUK et al. 2000; JOO et al. 2001; RYOO et al., 1999; MA et al. 2000; SILVA et al. 2006).

Na Figura8 são apresentados alguns carvões porosos, preparados através do uso de *templates*, em função da sua porosidade.



**Figura7.** Representação esquemática da preparação de carvões a partir de vários *templates*: a) microporosos; b) mesoporosos; c) macroporosos e d) nanotubos, utilizando como *templates*, zeólitos, sílica mesoporosa, sílica opala sintética e membrana alumina anódica AAO (do inglês anodic alumina oxide), respectivamente.

**Fonte:** Adaptada de Lee et. al, (2006).

O uso do método de *template* inorgânica para produzir materiais de carbono mesoporoso tornou-se recentemente uma área de pesquisa ativa em aplicações de armazenamento de energia. Existem muitas classes de materiais que foram estudados para armazenamento de hidrogênio, tais como materiais microporosos, zeólitos estruturas metal-orgânicas (MOFs), nanotubos de carbono (NC), hidretos metálicos polímeros de microporosidade intrínseca (ZUTTEL et al. 2010; AL-HAJJAJ et al. 2012; ZECCHINA et al. 2005; CHEN e WU, 1999; FROUDAKIS, 2002).

Na Tabela 4 estão listados diversos materiais sintetizados e suas respectivas áreas de superfície e volume de micro e total de poros, juntamente com as identificações dos *templates* e dos precursores de carbono.

**Tabela 4.** Propriedades texturais dos materiais sólidos adsorventes sintetizados presentes na literatura

<b>Autor</b>	<b><math>A_{BET}</math> (<math>m^2g^{-1}</math>)</b>	<b><math>V_{micro}</math> (<math>cm^3g^{-1}</math>)</b>	<b><math>V_{Total}</math> (<math>cm^3g^{-1}</math>)</b>	<b>Template</b>	<b>Precursor de Carbono</b>
Andrade (2009)	1396	0,74	1,26	SBA-15	Sacarose
Andrade (2009)	1251	1,17	1,60	SBA-15	Sacarose
Andrade (2009)	1064	0,78	1,20	SBA-15	Sacarose
Postnov et al. (2013)	1300	<sup>1</sup> 0,40	<sup>1</sup> 3,9	Aerosil-380	Sacarose
Postnov et al. (2013)	2700	<sup>2</sup> 0,74	<sup>2</sup> 6,2	Aerosil-380	Sacarose
Su et al. (2005)	1616	0,74	1,00	Zeolita HY	Álcool Furfurílico
Su et al. (2005)	1722	0,76	1,11	Zeolita HY	Álcool Furfurílico
Su et al. (2005)	2231	1,019	1,261	Zeolita NH <sub>4</sub> Y	Álcool Furfurílico
Al-Hajjaj et al. (2012)	556	0,64	0,64	Titania	-

<sup>1</sup> Antes da ativação química

<sup>2</sup> Após a ativação química.

Alguns autores trabalham justamente com as condições utilizadas na carbonização e ativação, modificando estas na tentativa de alcançar carvões com propriedades distintas (JUNG e KIM, 2014; EL-HENDAWY et al., 2001; DEMIRAL et al., 2011; LAGINHAS et al., 2016).

Para a adsorção de metano, o carvão ativado deve apresentar elevada microporosidade, pois o tamanho da molécula de metano equivale aproximadamente ao tamanho de microporos, o que facilita sua adsorção. Além disso, elevada taxa de empacotamento do carvão ativado dentro de cilindros pode ser utilizada na tentativa de aumentar a capacidade de armazenamento por unidade volumétrica de cilindro (PRAUCHNER e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2008).

Uma vez que existem inúmeras matérias-primas, condições de carbonização, métodos e agentes de ativação, uma gama de materiais porosos pode ser produzida, com diferentes estruturas físicas e grupamentos químicos, sendo que estes últimos podem apresentar caráter ácido ou básico dependendo não somente do precursor, mas também do método, do agente e das condições de ativação (KAZMIERCZAK-RAZNA et al., 2015).

Diversos estudos foram realizados através do método molde, onde o carbono nanoporoso foi preparado através da infiltração de solução precursora de carbono, como: álcool furfurílico; sacarose; acetonitrilo e fenol resorcinol-formaldeído. Os poros de molde inorgânicos, são polimerização seguida de carbonização do precursor orgânico, formando poros inorgânicos, que subsequente são removidos do molde carbonáceo (HU et al., 2008; SAKINTUNA e YURUM, 2005).

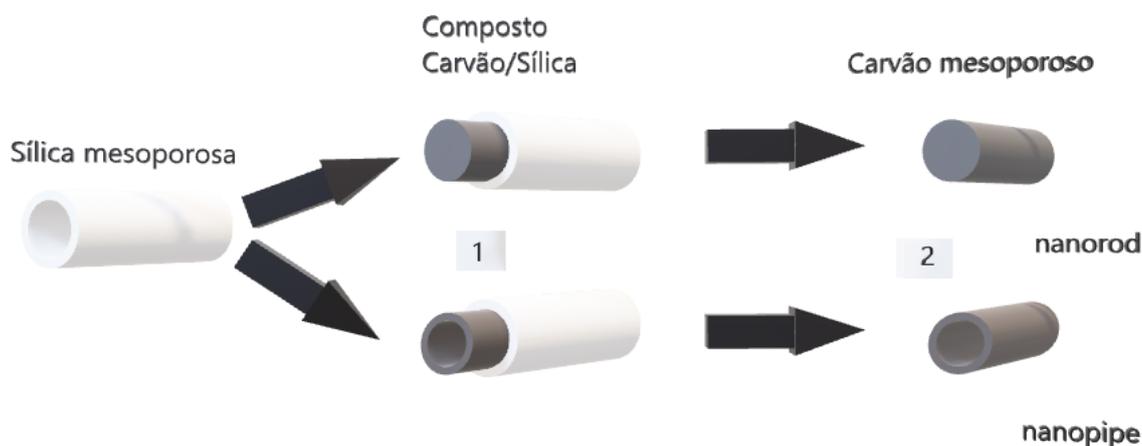
### **3.7. Carvões preparados a partir de *templates* de sílica**

Muitos *templates* inorgânicos têm sido estudados, tais como sílica mesoporosa, sílica coloidal, nanopartículas de sílica e zeólitas, nas quais a estrutura textural e de poros dos materiais de carbono poroso pode ser controlada.

A estrutura porosa dos carvões obtidos por este método é uma réplica do esqueleto de sílica microporosa utilizada como *templates*. Dependendo do tipo de sílica micro-estruturada que é utilizada, são obtidos carvões com diferentes estruturas e tamanho de poros. Estes carvões possuem um volume de poros elevada ( $>1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), formada essencialmente por microporos de diâmetro de cerca

de 20Å, com um elevado grau de homogeneidade na sua distribuição e uma área superficial elevada.

Nas ultimas decadas, diversos moldes de sílicas foram empregados na busca de materiais porosos estruturados, como o nanocompósito de nanoesfera-sacarose de sílica, SBA-16, SBA-15 e MCM-48 (LEE et al., 2009; GUO et al., 2005; ANDRADE, 2009; POSTNOV et al. 2013; SU et al. 2005; AL-HAJJAJ et al., 2012). São obtidas, de um modo geral, estruturas do tipo *nanorod* ou *nanopipe*, como está representado na Figura9.



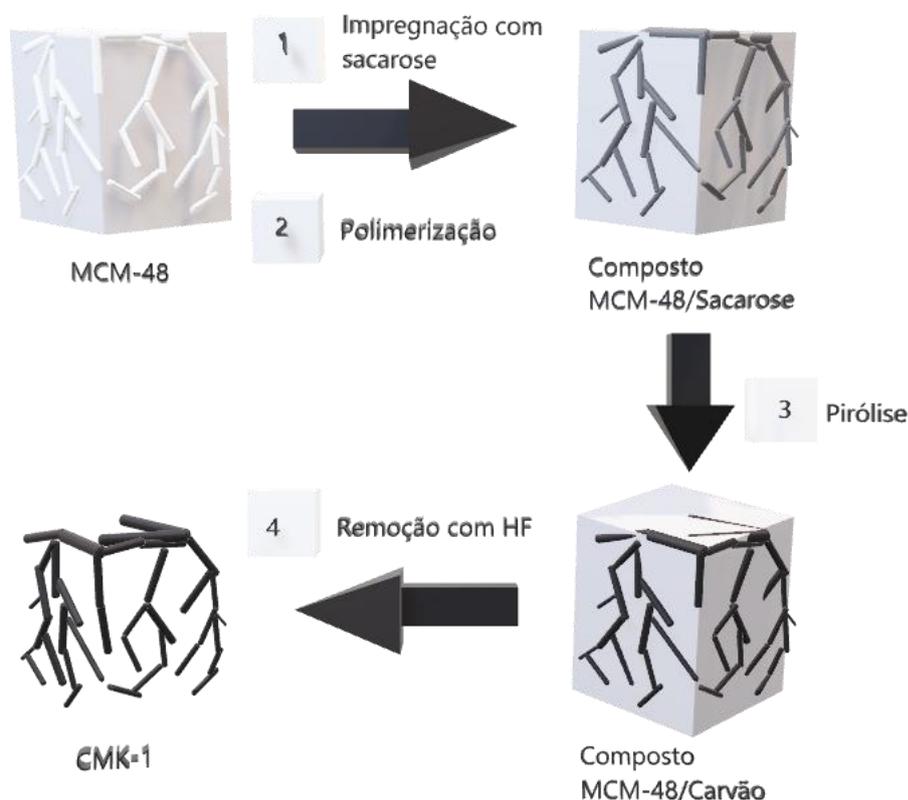
**Figura8.**Esquema de síntese de carvões a partir de um *template* de sílica: 1) Impregnação do *template*, Polimerização do precursor de carvão e carbonização; 2) remoção do *template* de sílica.

**Fonte:** Adaptada de Ryoo et al.,2001.

A estrutura do tipo *nanorod* obtém-se quando o precursor de carvão é carbonizado após o preenchimento total dos poros da matriz, o tipo *nanopipe* é obtido quando o precursor de carvão é carbonizado sob a forma de um filme sobre as paredes dos poros (RYOO et al. 2001).

### 3.7.1. Carvões preparados a partir de *template* de sílica MCM-48

Um estudo realizado por Ryoo et al. 1999, fazem referência à primeira síntese de um novo tipo de carvão mesoporoso regular, designado por CMK-1, resultante da carbonização de sacarose dentro dos poros de MCM-48, uma sílica mesoporosa utilizando ácido sulfúrico como catalisador. A Figura10 representa o esquema da síntese do CMK-1.



**Figura9.** Esquemática da síntese do carvão CMK-1.

**Fonte:** Adaptado de Lee et al., 2006.

A estrutura sintetizada por Ryoo et. al. 1999, obteve área superficial específica de  $1380 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , microporos entre 0,5 e 0,8 nm de diâmetro e mesoporos de 3,0 nm. O volume microporoso e mesoporoso correspondente foi de 0,3 e  $1,1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , respectivamente. Concluiu-se que o CMK-1 é um carvão do tipo nanorod.

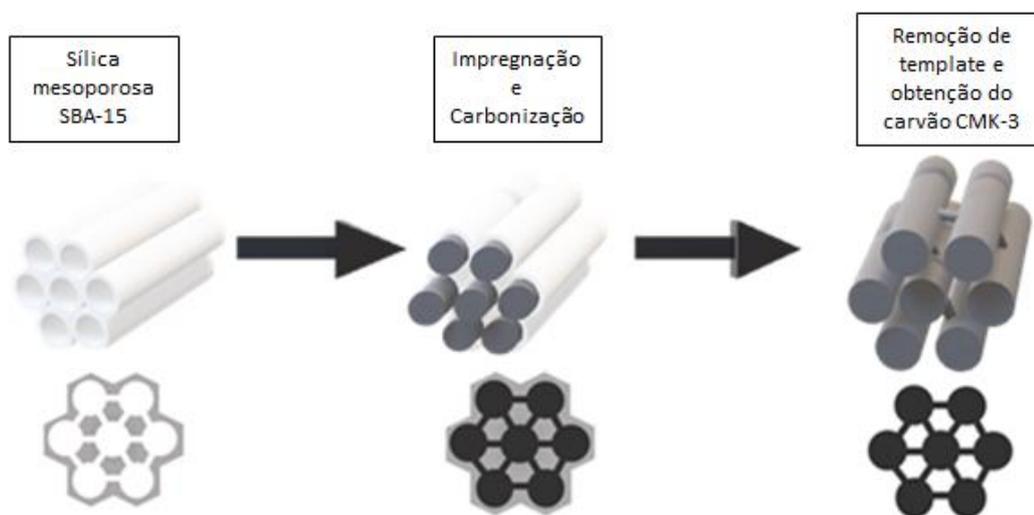
Conforme Joo et al. 2001, a ausência do ácido Sulfúrico na síntese, promove uma estrutura desordenada e que não possui porosidade, no entanto, o excesso de catalisador leva a uma rápida decomposição da sacarose, dificultando a impregnação do precursor.

É referida ainda a importância de a temperatura de carbonização ser superior a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , de modo a obter uma estrutura ordenada, o excesso da quantidade de sacarose conduz a um material não poroso (JOO et al. 2001).

### 3.7.2. Carvões preparados a partir de *template* de sílica SBA-15

O primeiro carvão mesoporoso regular que se verificou ser uma réplica inversa fiel do seu molde foi o carvão CMK-3, sintetizado utilizando a sílica SBA-15

como molde, pelo mesmo grupo que sintetizou o carvão CMK-1. À semelhança da síntese do CMK-1, foi usado como precursor de carvão a sacarose e o ácido sulfúrico como catalisador, tendo a amostra passada por dois ciclos de impregnação e polimerização. Na Figura11 encontra-se esquematizada a síntese deste carvão.



**Figura10:** Representação esquemática da síntese do CMK-3

**Fonte:** adaptado de Santos, 2008.

A estrutura do SBA-15 consiste num arranjo hexagonal de tubos mesoporosos cilíndricos de 9 nm de diâmetro, que é similar à estrutura em colméia do MCM-41, há exceção da existência de microporos e de pequenos mesoporos nas paredes dos canais dos grandes poros do SBA-15, que permitem a interligação entre eles.

### 3.7.3. Carvões preparados a partir de *template* de sílica Aerosil - 380<sup>®</sup>

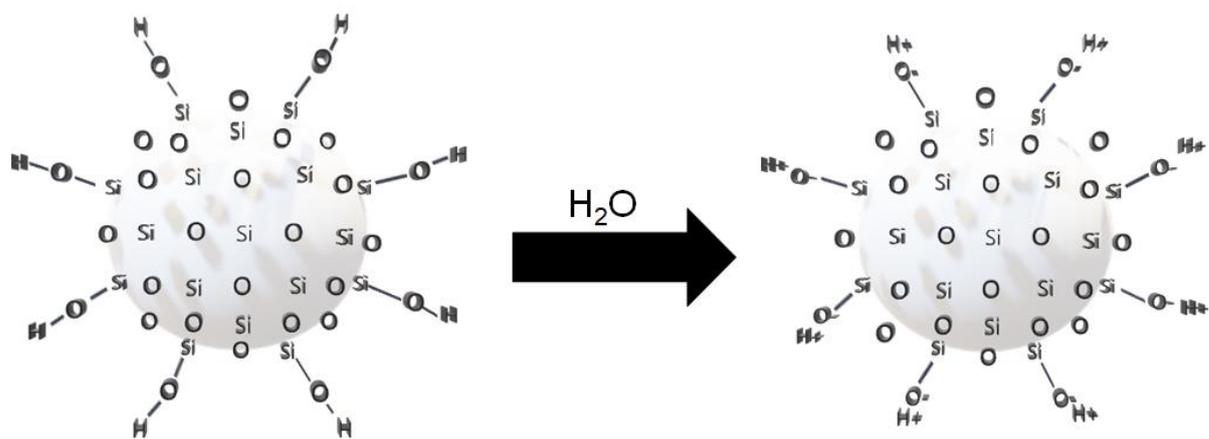
O dióxido de silício coloidal (Si-O-OH) é uma sílica pirogênica (*fumed*) submicroscópica obtida a partir de uma hidrólise e aquecimento a 1000 °C e tem por nome comercial Aerosil<sup>®</sup>, sendo fabricada pela Degussa desde 1942 (MINATTI, 2009).

Existem diversos tipos de Aerosil<sup>®</sup> que são utilizados para os mais diversos fins, cujas áreas superficiais podem variar entre 50 e 380 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e a média de tamanho de partícula pode variar de 7 nm a 40 nm, sendo possível observar que vários grupos podem estar ligados quimicamente à superfície da sílica, alterando

suas características superficiais e deixando as partículas hidrofílicas ou hidrofóbicas (MINATTI, 2009).

As sílicas do tipo Aerosil®, são produzidas por um processo contínuo de hidrólise de clorosilanos ( $\text{SiCl}_4$ ), em altas temperaturas. O Aerosil® é um tipo de sílica pirogênica, considerada uma das mais puras disponíveis no mercado (REBELO et al., 2015).

A força de ligação das sílicas coloidais é bastante influenciada pela relatividade da solução, sendo os sais solúveis comumente utilizados como gelificante, que ao serem adicionados liberam íons (cátions e ânions) que são atraídos para a superfície negativa das partículas, neutralizando parte da carga e diminuindo a repulsividade (MAGLIANO, 2010).



**Figura 11.** Dissociação dos grupos silanóis na superfície das partículas de  $\text{SiO}_2$

**Fonte:** adaptado de IONASHIRO, 2004.

Um aspecto importante da sílica coloidal é que em razão do seu tamanho nanométrico de suas partículas, a área superficial elevada resultante aumenta a reatividade do sistema e proporciona um considerável progresso no desenvolvimento de resistência mecânica com aumento de temperatura de queima (SANTOS, 2011).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 . Síntese dos Carvões Porosos

A síntese das amostras fora dividida em dois grupos, onde os carvões sintetizados no Grupo 1 foi produzida em menor escala, a fim de possibilitar a caracterização estrutural e textural dos compostos carbonáceos e seu potencial para o estudo. Após a caracterização do Grupo 1 foi utilizado uma maior escala de produção para o Grupo 2.

A síntese dos carvões porosos foi relativamente simples, necessitando de uma divisão dos processos em três etapas. A primeira etapa da síntese consistiu na preparação de carvões na tentativa de produzir estruturas altamente porosas, a partir do *template* de sílica Aerosil-380® e utilizando o açúcar como precursor de carvão, de acordo com os procedimentos descritos na literatura.

A segunda etapa foi a obtenção dos carvões, feita através de carbonização sob vácuo, sob fluxo de azoto. A terceira e última etapa foi realizada a remoção de *template* e lavagem até pH neutro. Assim, o presente trabalho possibilita a realização de uma síntese simples e direta.

#### 4.1.1. Preparação do gel

Foi utilizado como *template* Sílica pirolisada Aerosil-380® (Sigma - Aldrich®) e como precursor de carbono foi empregado açúcar comercial cristal.

A produção do gel seguiu o método descrito por Postonov et al. (2013), onde a viscosidade obtida permitiu que a amostra obtivesse a gelatinização da sílica.

Foram misturados sílica pirolisada e açúcar comercial, em seguida foi adicionada água deionizada (30;50 mL) e levado a agitação mecânica por 5h. Após a mistura, cada amostra foi levada a geladeira para envelhecimento do gel em um recipiente translúcido fechado, por um período de sete dias.

As razões mássicas de açúcar e sílica estudadas no desenvolvimento desta dissertação bem como os valores das proporções mássicas e volumétricas utilizadas nas diversas sínteses são expressas na Tabela 5.

**Tabela 5.** Razões mássicas carbono/*template*, volume de água usado na síntese gel.

Grupo	Síntese	Volume de água para 10 g de <i>template</i> (mL)	Massa do precursor de carbono (g)	Massa de <i>template</i> (g)	Razão mássica/ <i>template</i>
1	C1	50	18	10	1,8
	C2	50	36	20	1,8
	C3	50	90	50	1,8
2	C4	50	135	75	1,8
	C5	50	205	75	2,7
	C6	30	135	75	1,8
	C7	30	205	75	2,7

#### 4.1.2. Carbonização Sob Atmosfera de N<sub>2</sub>

As amostras impregnadas foram depositadas em cadinhos, pesadas e posteriormente levadas para pirólise. A amostra de gel (Açúcar+Sílica) foi submetida à pirólise em forno elétrico (FIVE PQ 10P – EDG) com atmosfera controlada de N<sub>2</sub> com vazão de 100 mLmin<sup>-1</sup> disponível na UNIOESTE – Campus Toledo.

A rampa de aquecimento do forno foi programada para um aquecimento constante de 10 °C min<sup>-1</sup> até uma temperatura final de 700 °C onde se permaneceu por um período de 1 hora.

Apenas a amostra da síntese C2 anteriormente a carbonização sob atmosfera inerte, foi levada a estufa para secagem em temperatura de 200°C no período de 1 h, após esse período de secagem, a amostra foi carbonizada conforme o esquema descrito anteriormente.

#### 4.1.3. Remoção do *template* de sílica

Foram adotados três métodos para a remoção do *template*, sendo caracterizado no trabalho com as nomenclaturas de I, II e III.

**Método I:** Após a etapa de carbonização, o composto carvão-*template* foi colocado em um béquer de 250 mL e pesado. Utilizou-se para tal uma solução 2 mol L<sup>-1</sup> de NaOH em água (1:1). A amostra foi misturada em 100 mL da solução de NaOH, e foi deixada em repouso por um período de contato de 72 horas.

Após o período de contato de 72 h, a amostra foi aquecida e agitada em uma chapa aquecedora com agitador magnético até entrar no estado de ebulição, permaneceu por agitação por aproximadamente 1h em uma temperatura de 110°C.

Após o descarte da solução de NaOH dos béqueres, deu-se início à lavagem do carvão com adição de 300 mL de água destilada, após a deposição do carvão no fundo do béquer, a água foi retirada e foi adicionado novamente um igual volume de água destilada, e a lavagem prosseguiu do mesmo modo até se obter pH neutro.

**Método II:** O procedimento inicial é o mesmo do Método I até o tempo de repouso de 72 h. Após o período de contato de 72 h, deu-se início à lavagem do carvão com a primeira adição de água destilada. Após o descarte da solução de NaOH dos béqueres, deu-se início à lavagem do carvão com adição de 300 mL de água destilada, após a deposição do carvão no fundo do béquer, a água foi retirada e foi adicionado novamente um igual volume de água destilada, e a lavagem prosseguiu do mesmo modo até se obter pH neutro. Em média foram utilizados 300 mL de água destilada para cada 2 g de carvão.

**Método III:** Após a etapa de carbonização, o composto carvão-*template* foi colocado em um béquer de 250 mL e pesado. Foi adicionado ao béquer 200 mL de ácido fluorídrico (HF) 99.9 pa. A amostra foi deixada em repouso por um período de contato de 5 horas. Ao término do período de remoção foi realizado o descarte do ácido fluorídrico e posteriormente a realização da lavagem do carvão conforme realizado nas etapas anteriores.

Ao neutralizar o pH das amostras, todas as amostras foram levadas para estufa em um béquer, onde permanecerem por 48 h a 110 °C.

#### 4.1.4. Nomenclatura das amostras

As nomenclaturas das amostras estão relacionadas aos volumes de água, massa de precursor e método de lixiviação de *template* empregados na síntese sol-gel.

Para a identificação das diversas amostras sintetizadas utilizou-se uma nomenclatura do tipo:

$$C_n ; M ;$$

onde,  $C_n$  representa ao número da síntese realizada,  $M$  é o método de remoção de *template* empregado.

A Tabela 6 mostra as respectivas siglas para cada amostra sintetizadas.

**Tabela 6.** Identificação das amostras

Grupo	Sigla	Razão mássica/ <i>template</i>	V (mL)	Método de remoção de <i>template</i>
1	C1-I	1,8	50	I
	C1-II	1,8	50	II
	C2-II	1,8	50	II
	C3-II	1,8	50	II
2	C4-II	1,8	50	II
	C5-II	2,7	50	II
	C6-III	1,8	30	III
	C7-III	2,7	30	III

No entanto, quando as siglas aparecem sem a identificação do método empregado na remoção, deverá se entender que a amostras foram apenas carbonizadas, ou seja, são antecedentes ao processo de lixiviação.

## 4.2. Caracterização dos Materiais Adsorventes

### 4.2.1. Fisissorção de $N_2$

As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido com auxílio do equipamento Nova 2000e da Quantachrome. Todas as amostras foram submetidas à pré-tratamento de 150°C, sob vácuo, por 3 h, a fim de retirar toda umidade e possíveis espécies orgânicas eventualmente adsorvidas na superfície da amostra.

As áreas específicas foram calculadas a partir dos parâmetros das isotermas de Barrett-Emmet-Teller (BET) ( $p/p_0 = 0,05-0,30$ ), os volumes de poros foram calculados à pressão relativa de 0,99 e os volumes total de poros e diâmetro médio de poros foram estimados de acordo com o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT et al., 1951; ROUQUEROL et al., 1999; ARAMI-NIYA et al., 2011).

#### 4.2.2. Picnometria de Gás Hélio

Por meio do equipamento Quantachrome Ultrapycnometer 1000, a picnometria de gás Hélio foi realizada nos carvões ativados a fim de possibilitar a determinação do volume verdadeiro dos adsorventes, descontando os espaços vazios dos poros, mediante variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido, conforme descrito na seguinte Equação(2):

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\left(\frac{P_1}{P_2}\right) - 1} \quad (2)$$

Onde P1 é a pressão inicial e P2 a final ( $P_1 > P_2$ ),  $V_a$  o volume da câmara da amostra,  $V_e$  o volume da câmara de expansão e  $V_s$  o volume do sólido.

#### 4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O emprego da microscopia eletrônica de varredura teve como intuito determinar a morfologia. Nesta análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (VEGA3 TESCAN). As amostras foram espalhadas no porta amostra sobre uma fita de carbono dupla face, sendo posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (“*sputtering*”).

As microscopias foram obtidas em diversos aumentos em módulo BSE (*backscattering*) com detectores de elétrons retro-espalhados e módulo SE (*secondary electron*) com detectores de elétrons retro-espalhados e secundários.

#### 4.2.4. Espectrômetro de Raios X (EDS)

O equipamento de MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), o qual possibilita a determinação da composição química qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. As composições químicas das microrregiões das amostras foram analisadas por EDS com detector de raios X da marca OXFORD INSTRUMENTS, modelo x-act.

#### 4.2.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET-EDS)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite a observação da morfologia dos materiais com resolução superior àquelas obtidas através da microscopia eletrônica por varredura. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do DEMa da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar em aparelho MET FEG FEIO tecnai G<sup>2</sup> F20 200 kV. O aparelho é acoplado a umEDS modelo Techma.

#### 4.2.6. Difração de raiosX (DRX)

A análise de difração de raio raios X foi empregada no intuito de obter informações sobre a estrutura cristalina e/ou o caráter amorfo presente nas amostras após a carbonização e remoção do *template* de sílica. As amostras analisadas foram maceradas e peneiradas a fim de se obter uma granulometria controlada na faixa de 42 *mesh*.

As medidas de difração de raiosX foram realizadas para determinação das diferentes fases cristalinas presentes nos carvões produzidos. A obtenção dos espectros foi realizada em um difratômetro de raios X (D2-Phaser – Bruker) equipado com uma fonte de raio X Cu-K $\alpha$  (1.5418 Å), filtro de níquel, sob uma tensão de 30 kV e 10 mA.

Os difratogramas foram coletados realizando-se varreduras com passo angular de 0,02°/min e um tempo por passo de 1 s na faixa angular de 10 a 80°(2 $\theta$ ).

#### 4.2.7. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw acoplado a um microscópio óptico que focaliza a radiação incidente em um ponto de

aproximadamente 1 $\mu$ m. Utilizou-se um laser de argônio ( $\lambda = 514,5$  nm) com potência de incidência de 20 mW na região de 50-5000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.8. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região de raios infravermelhos foram obtidos na faixa do infravermelho médio compreendida entre 450 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$  e 64 acumulações por amostra. As leituras foram realizadas a partir das amostras previamente secas em estufa a 110 °C que foram maceradas até obter um pó fino. O pó obtido foi então analisado no espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).

#### 4.2.10. Dispersão de Luz Dinâmica (DLS)

O espalhamento dinâmico de luz (em inglês DLS, *Dynamic Light Scattering*) baseia-se nos princípios do movimento Browniano e espalhamento de luz. Para a análises de DLS, a amostra de *template* foi dispersada em água deionizada por banho ultrassom de 30 min a uma potência de 55 W em uma temperatura constante de 25 °C. Para a análise de DLS foi utilizado um analisador de tamanho de partículas Nanoptic 90 Bettersize™.

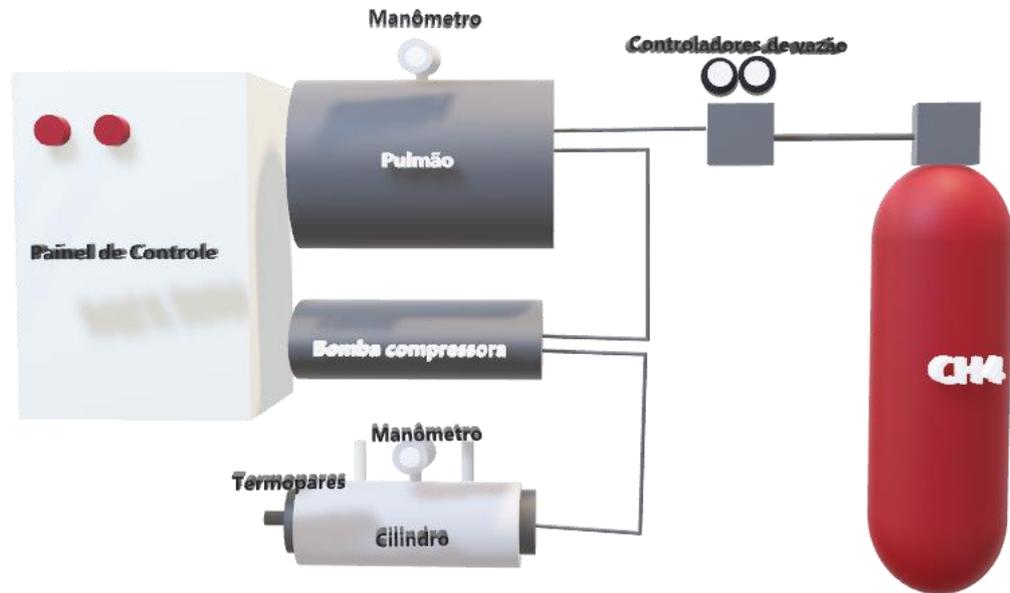
### 4.3. Sistema de armazenamento de gases na forma adsorvida

O sistema de armazenamento de gases empregado no trabalho foi construído com aço inox 316 L, no intuito de evitar possíveis processos de corrosão. O aparato experimental é composto de uma bomba compressora e de um cilindro de armazenamento com volume útil de 465  $\text{cm}^3$ , que é carregado com o material adsorvente e, em seguida, preenchido com o gás. O sistema também conta com forno de aquecimento, termopares e manômetros para controle e registro de temperatura e pressão.

Além destes componentes, foi construído também um reservatório denominado tanque “pulmão” para evitar quaisquer oscilações de entrada do sistema de armazenamento (esquematizado na Figura12).

O sistema é abastecido por uma vazão constante de 300  $\text{mL s}^{-1}$  de  $\text{CH}_4$ , qual fornece pressão constante de 4,5 bar no tanque pulmão.

Todo o sistema de armazenamento de gases foi montado sob plataforma móvel para facilitar seu transporte, como pode ser observado em seu formato real na Figura13.



**Figura12.** Esquema dos componentes do sistema de armazenamento.



**Figura13.** Sistema de armazenamento de gases.  
**Fonte:**Feroldi, (2016).

#### **4.4. Ensaio de armazenamento de Metano**

Os ensaios de armazenamento foram conduzidos na temperatura ambiente de 25°C e pressão máxima de 35 bar. Utilizando-se massa suficiente de cada amostra

de carvão no leito, a fim de completar o mesmo. Todas as amostras foram previamente secas em estufa por 48 h a 110°C.

Depois de atingida a pressão desejada (35 bar), o cilindro de armazenamento foi pesado e massa de gás armazenada calculada a partir da diferença entre a massa do cilindro posterior à adsorção e anterior a adsorção do metano (CH<sub>4</sub>). Os resultados mássicos foram então convertidos em base volumétrica nas CNTPs (25°C e 1,01325 bar).

Para realização dos ensaios de armazenamento de metano, utilizou-se metano (CH<sub>4</sub>) (White Martins, pureza = 99,5%), o qual foi injetado no sistema a pressão máxima de 35 bar, conduzidos no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis (LabCatProBio) da Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina.

A pressão e a temperatura foram controladas e medidas ao longo do tempo por meio do manômetro e dos termopares, respectivamente, ambos conectados ao cilindro de armazenamento do sistema de adsorção, preenchido por material adsorvente. Os ensaios foram realizados, variando a temperatura de armazenamento na qual o sistema foi submetido e a velocidade de injeção de CH<sub>4</sub> para cada material adsorvente.

Os resultados mássicos foram transformados em base volumétrica nas condições padrão (25 °C e 1 atm) de acordo com a equação (3).

$$V = \frac{n * R * T_0}{P_0} \quad (3)$$

Onde V é o volume de CH<sub>4</sub>, n é o número de mols de CH<sub>4</sub>, R é a constante universal dos gases reais, T é a temperatura e P a pressão do sistema.

Finalmente, o sistema foi submetido ao processo de dessorção para total remoção das moléculas de CH<sub>4</sub> adsorvidas nos poros dos adsorventes.

#### **4.5. Cinética de Dessorção de CH<sub>4</sub>**

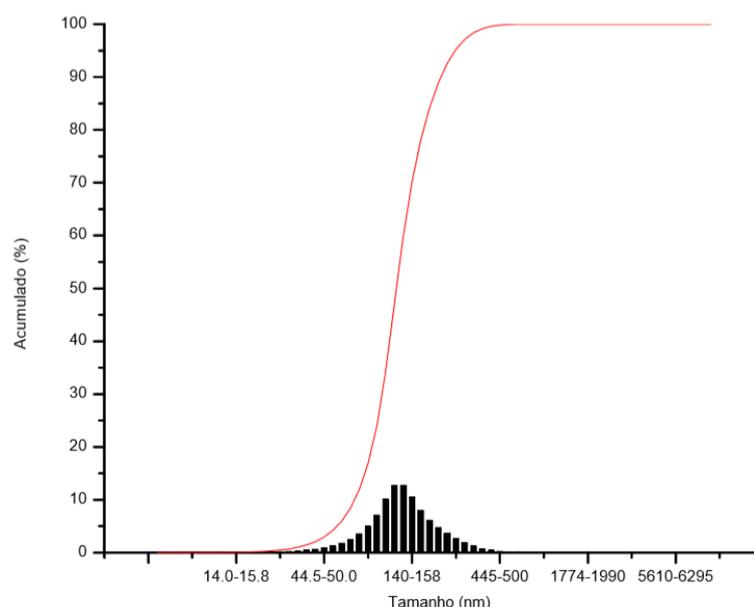
A fim de verificar a melhor condição de dessorção do CH<sub>4</sub> adsorvido no sistema de armazenamento, foram conduzidos ensaios utilizando diferentes temperaturas de descarga. Desta forma, foram utilizadas as temperaturas de 45°C, com amostragens de 20 min, sendo escolhida a condição mais favorável à total remoção das moléculas de CH<sub>4</sub> do sistema gás-sólido.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização dos materiais adsorventes

#### 5.1.1. Dispersão de Luz Dinâmica (DLS)

A Figura 49 apresenta os dados obtidos pela análise de Dispersão de Luz Dinâmica.



**Figura 14.** Gráfico das análises de DLS do *template* Aerosil-380®.

A amostra do *template* utilizado apresentou 95% das partículas constituintes com diâmetro inferior a 280 nm, sendo a totalidade das partículas abaixo de 500 nm.

Os resultados obtidos podem fornecer parâmetros para caracterizarmos o processo de mistura de *template* a uma fonte carbonácea, como uma mistura sol-gel. Segundo MINATTI, 2009, no processo sol-gel as partículas têm tamanho da ordem de dezenas de nanômetros enquanto que nos processos envolvendo mistura de pós este tamanho é da ordem de micrômetros.

Ainda conforme MINATTI, 2009, na síntese de envolvem sol-gel coloidal, os sóis são formados pela dispersão e/ou pela formação de partículas carregadas ou não, com diâmetros típicos de 1-100 nm em um meio líquido.

#### 5.1.2. Densidade Absoluta por picnometria de gás Hélio

A densidade absoluta dos materiais utilizados é um parâmetro de fundamental importância, uma vez que tal caracterização permite a determinação do seu volume absoluto, levando em consideração somente a partícula sólida, livre da porosidade presente (OLIVEIRA JR et al., 2010). Os dados obtidos através da análise de picnométrie de gás Hélio estão mostrados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Densidade absoluta das amostras carbonizadas após remoção de *template* do Grupo 2

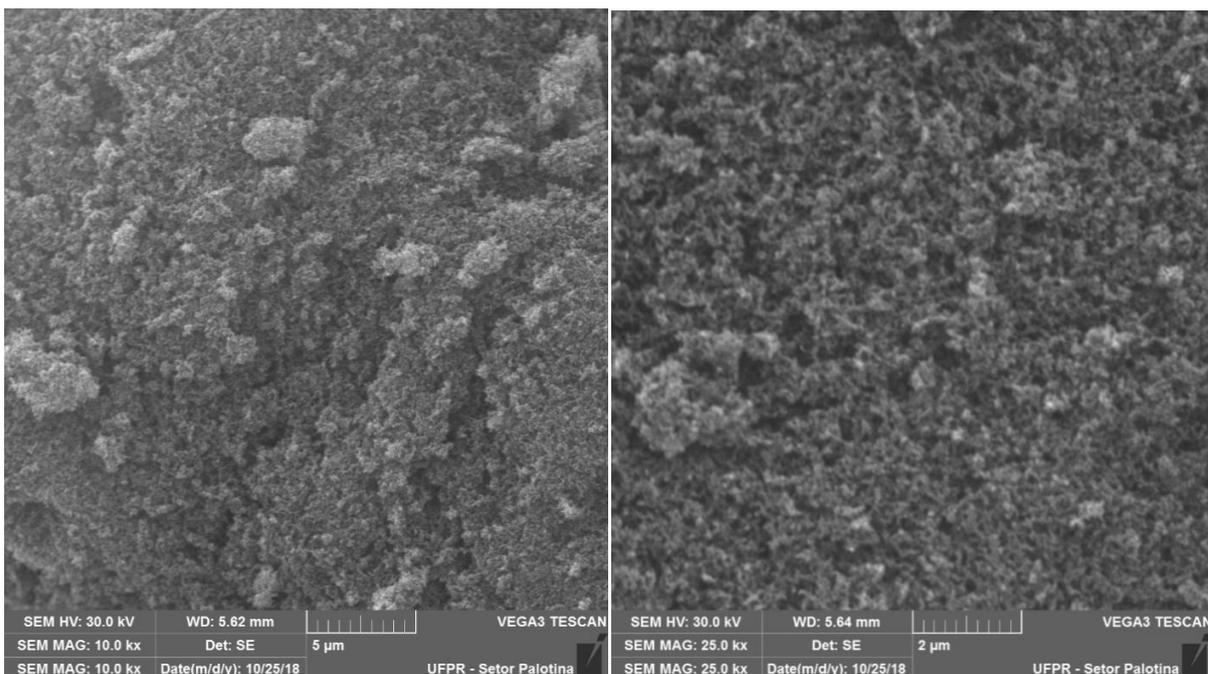
<b>Amostra</b>	<b>Densidade Absoluta (g cm<sup>-3</sup>)</b>
C4-II	2,0758
C5-II	1,7996
C6-III	1,8609
C7-III	1,7826

A amostra C4-II apresentou uma estrutura com 86% de poros, enquanto a amostra C5-II possui 81,32% de estrutura porosa. As amostras C6-III e C7-III tiveram uma representação porosa de 83% e 77%, respectivamente. O que é um fator favorável para o armazenamento gasoso no material adsorvente, visto que uma menor densidade absoluta contribui para uma menor massa para o total preenchimento do cilindro, favorecendo o uso em maior escala do material sintetizado.

#### 5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

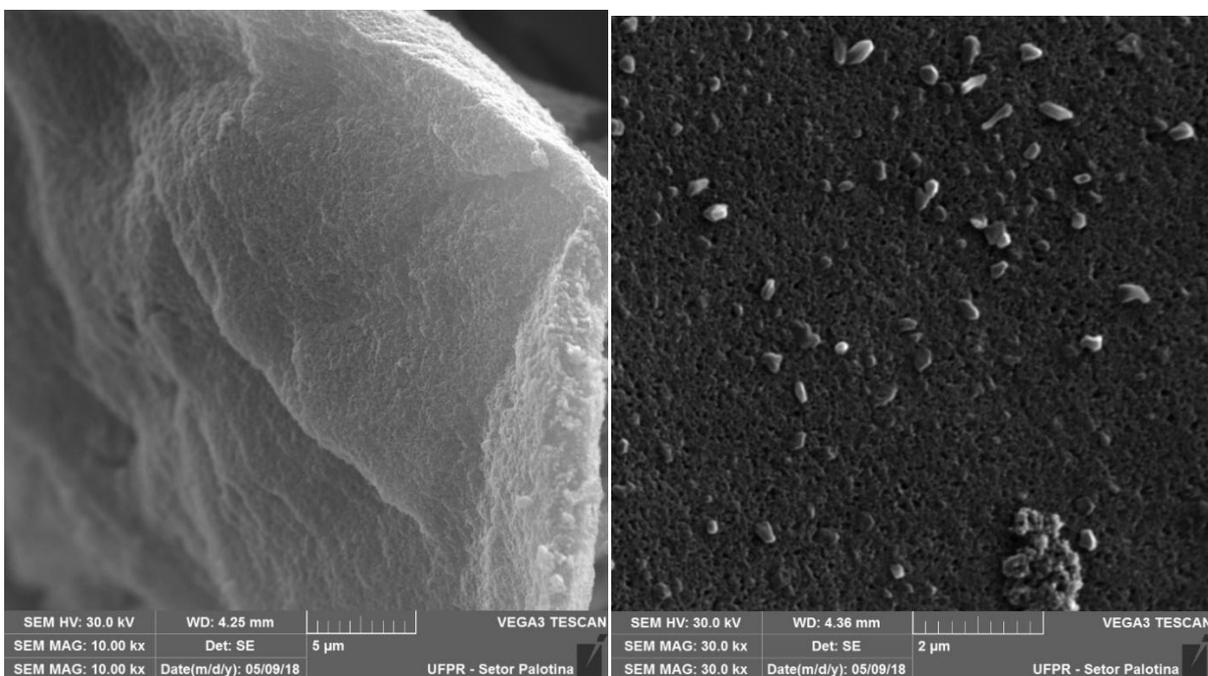
A fim de auxiliar na observação da morfologia dos carvões obtidos a serem utilizados no ensaio de adsorção, foram obtidas micrografias em diferentes ampliações para melhor visualização.

Na Figura 15, estão presentes as microscopias referentes ao *template* utilizado na síntese.

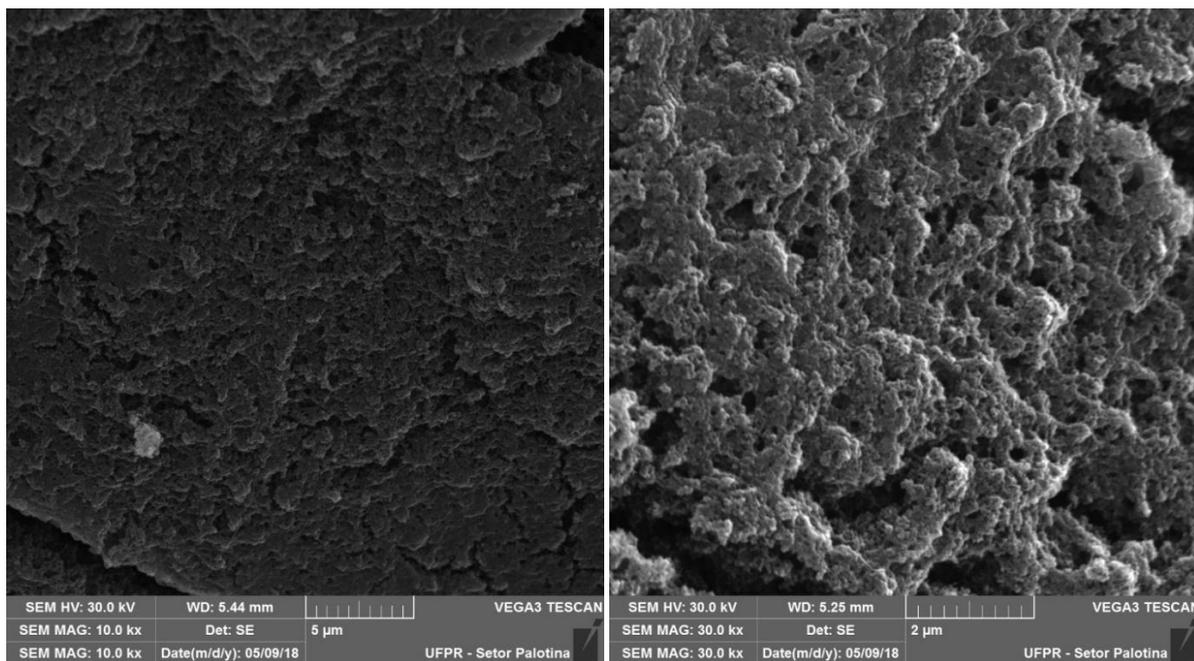


**Figura15.** Microscopia eletrônica de varredura da amostra de *template* (Aerosil 380®).

Na Figura16 e 17, estão presentes as microscopias referentes ao carvão da síntese C1,o qual foi empregado dois métodos de lixiviação do *template*.

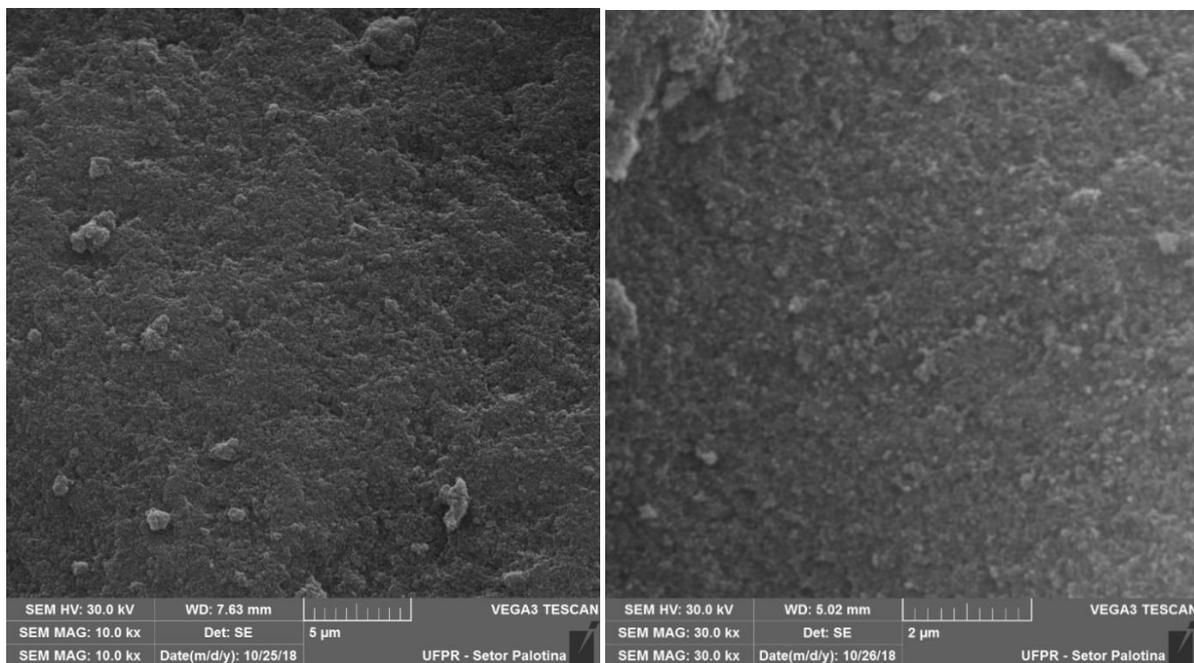


**Figura16.** Microscopia eletrônica de varredura da amostra C1-I.



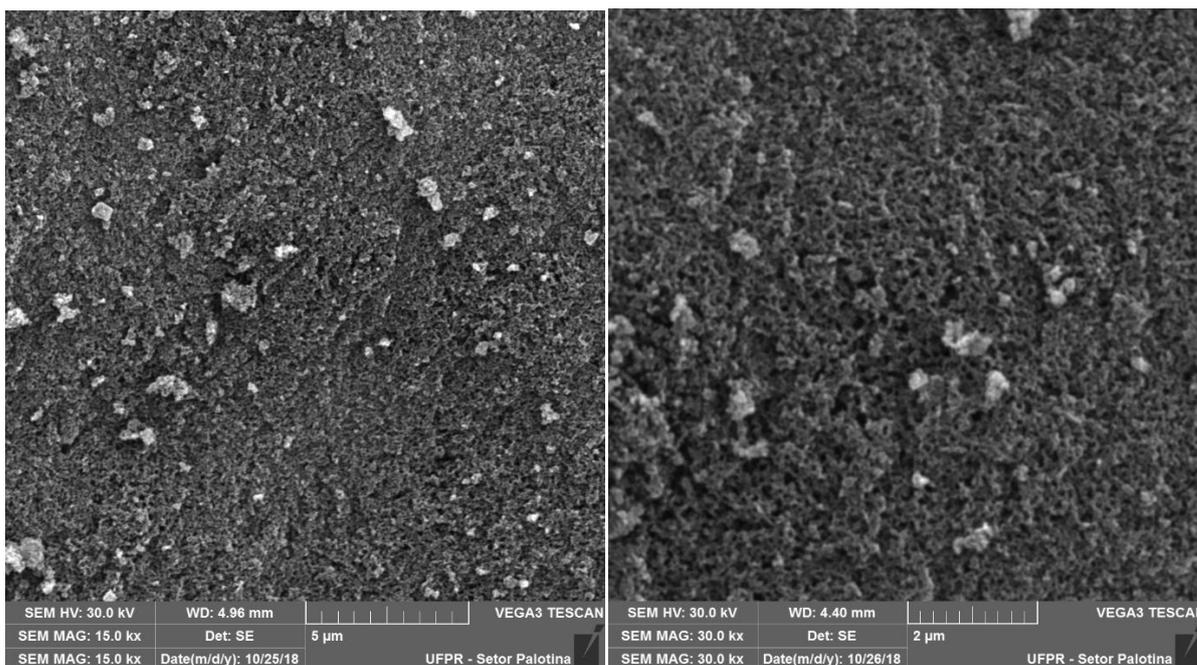
**Figura17.**Microscopia eletrônica de varredura da amostra C1-II.

Na Figura 18 estão presentes as microscopias referentes a amostra do carvão C2.



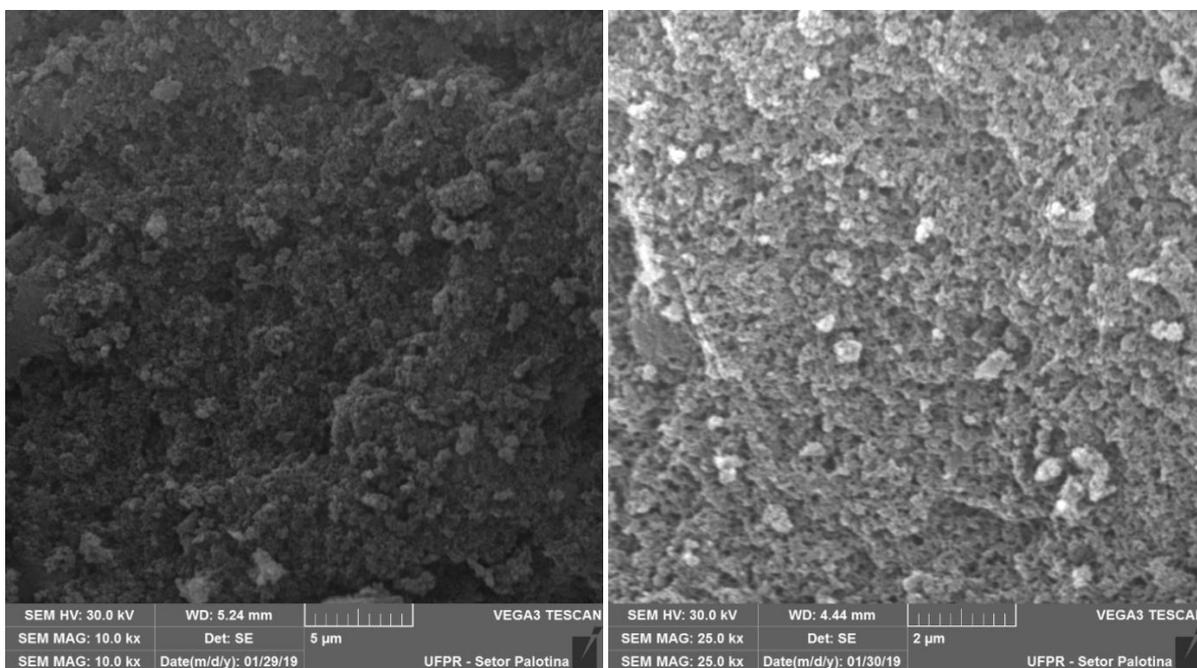
**Figura18.**Microscopia eletrônica de varredura da amostra C2-II.

Na Figura19 estão presentes as microscopias referentes à amostra do carvão C3-II.



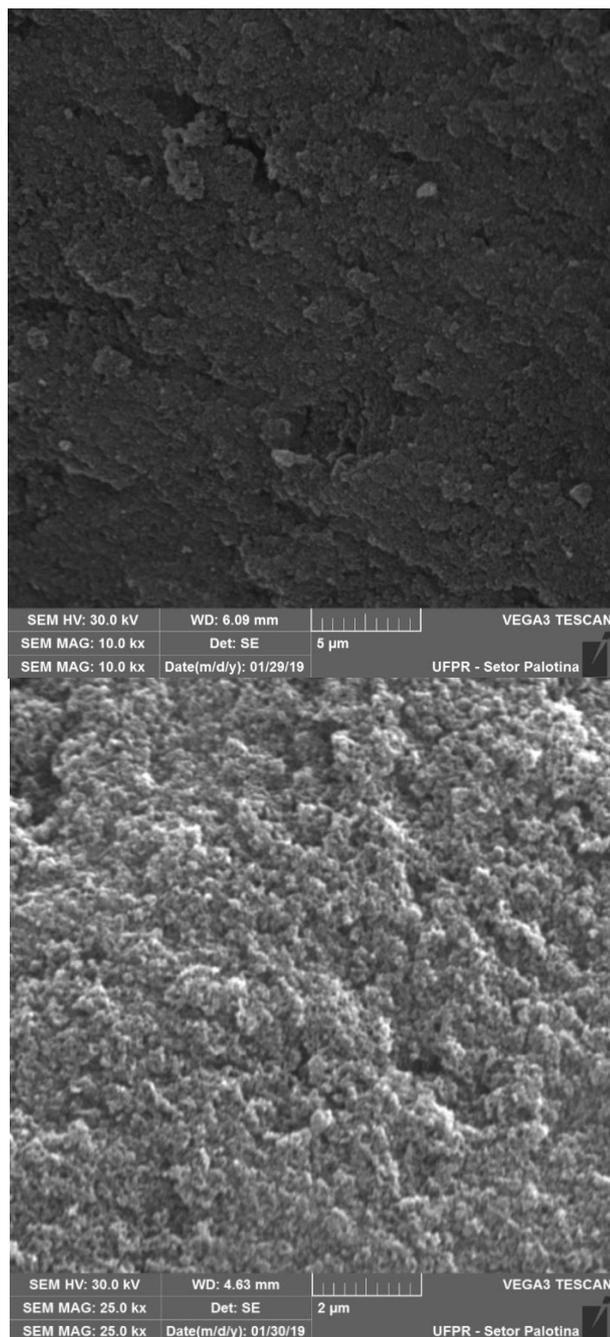
**Figura19.**Microscopia eletrônica de varredura da amostra C3-II.

Na Figura 20 estão presentes as microscopias referentes à amostra do carvão C4-II.



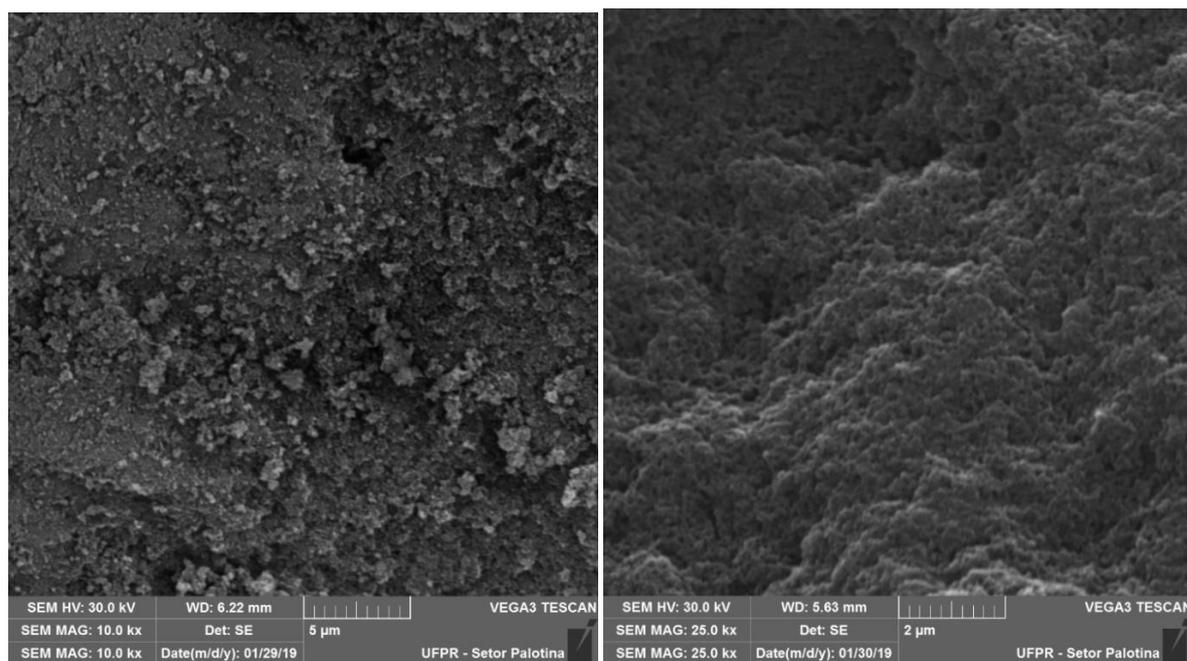
**Figura20.**Microscopia eletrônica de varredura da amostra C4-II.

Na Figura 21 estão presentes as microscopias referentes à amostra do carvão C5-II.



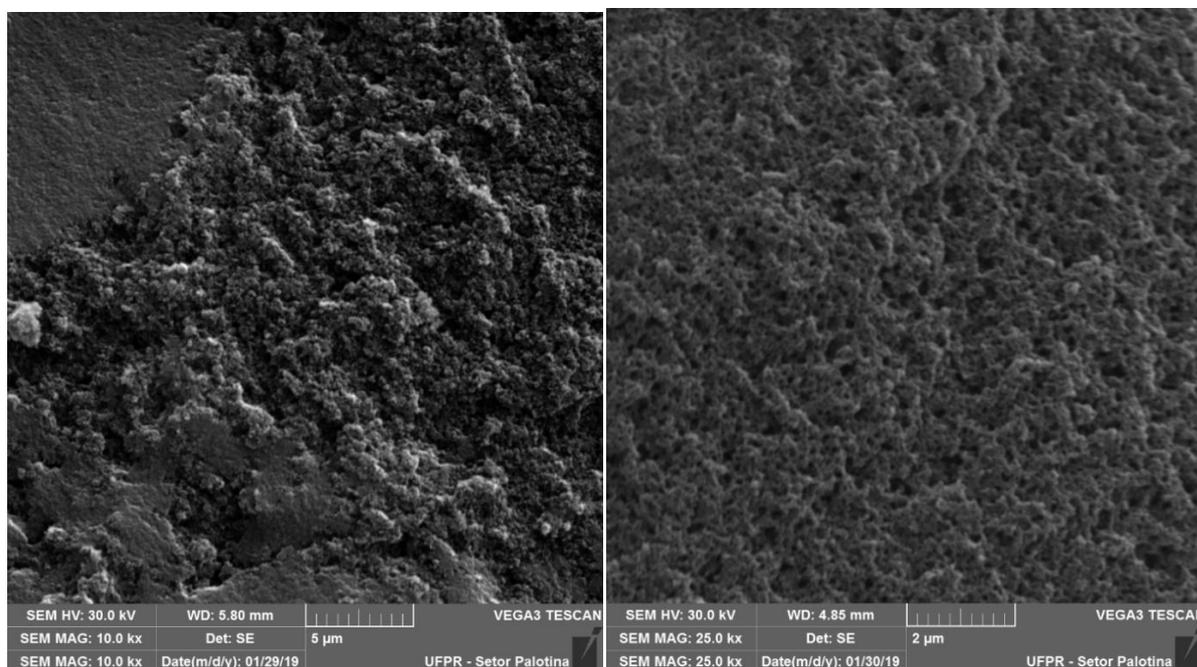
**Figura 21.**Microscopia eletrônica de varredura da amostra C5-II.

Na Figura 22 estão presentes as microscopias referentes à amostra do carvão C6-III.



**Figura 22.**Microscopia eletrônica de varredura da amostra C6-III.

Na Figura 23 estão presentes as microscopias referentes à amostra do carvão C7-III.



**Figura 23.**Microscopia eletrônica de varredura da amostra C7-III.

As micrografias eletrônicas das amostras de carbono apresentaram modelo morfológico heterogêneo, sendo notória a visualização de uma estrutura porosa, que

aparentemente pode ser responsável pela alta área específica, a qual foi determinada pela análise de Fisissorção de Nitrogênio.

As superfícies das amostras possuem uma elevada rugosidade visível. Simulações moleculares também demonstraram que a rugosidade e os defeitos da superfície afetam significativamente a forma das isotermas de adsorção em superfícies heterogêneas (DO e DO 2006; BAKAEV 1995; TURNER e QUIRKE 1998; LUCENA et al. 2010).

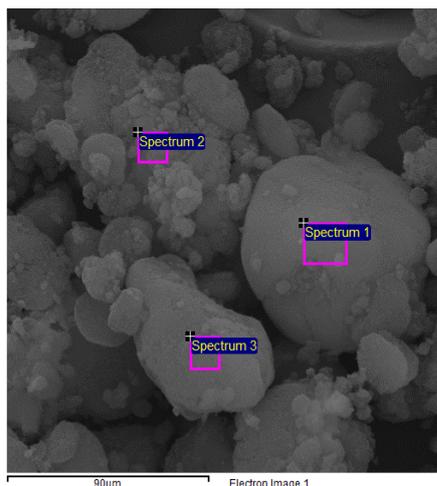
Ainda segundo Do e Do (2006) a camada defeituosa é criada pela remoção aleatória de átomos de carbono, e os dois parâmetros que caracterizam a superfície superior defeituosa são a porcentagem de remoção de carbono e o tamanho efetivo do defeito.

A amostra C1-I apresentou fissuras ao longo de sua superfície, possivelmente tendo suas formações geradas no período de envelhecimento e na etapa de secagem das amostras. Conforme Magliano (2010), suspensões com área superficial alta apresentam tempo curto para formação do gel (tempo de gel) e aumentam o poder ligante da estrutura, porém potencializam a retração durante a secagem gerando tensões internas que podem causar trincas.

Outro fator que pode ter contribuído para o surgimento de rachaduras ao longo da amostra, deve-se ao método empregado para a remoção de *template*, qual foi realizado em aquecimento de 110 °C por um período de 1 h.

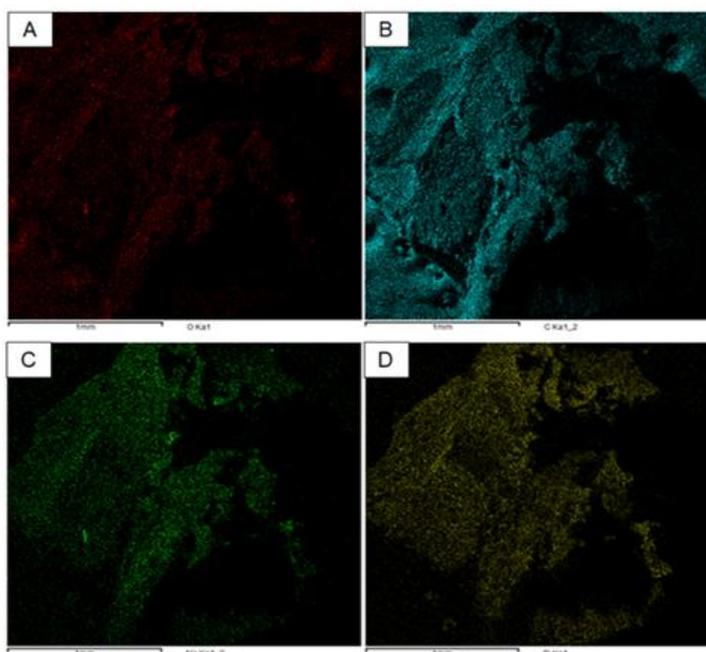
#### 5.1.4. Espectrômetro de raiosX (EDS)

A seleção de área para análise de distribuição de elementos do *template* Aerosil-380® está disposto na Figura 24.



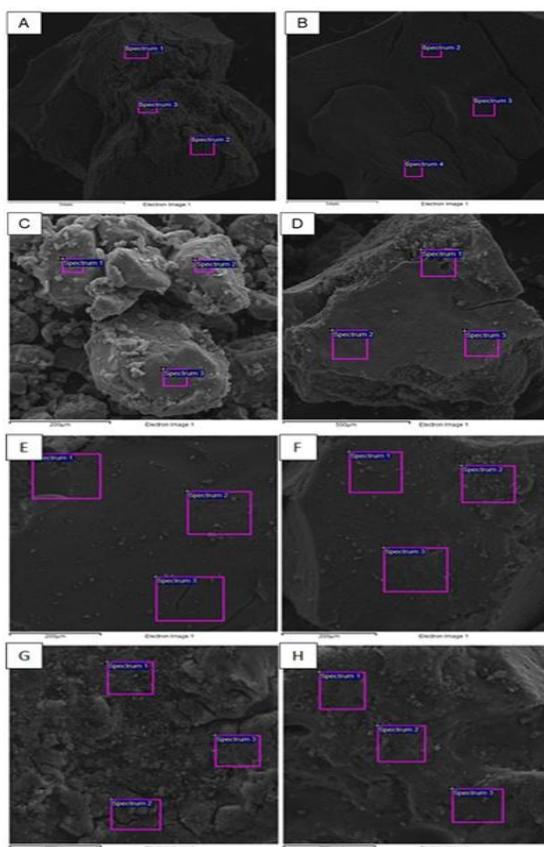
**Figura24.** Seleção das áreas para análise de EDS do *template*.

A Figura 25 apresenta as distribuições de elementos presentes na superfície do carvão C1-I.



**Figura25.** Distribuição dos elementos na superfície da amostra C1-I, (A) Oxigênio, (B) Carbono, (C) Sódio, (D) Silício.

A Figura 26 representa as áreas de seleção para análise de EDS das amostras carbonáceas.



**Figura26.** Seleção de áreas para espectrômetro de raios X,C1-I (A), C1-II (B), C2-II (C) e C3-II (D), C4-II (E), C5-II (F), C6-III (G) e C7-III (H).

A partir dos resultados obtidos pela distribuição dos elementos químicos na superfície do carvão, fica enfatizado que as metodologias empregadas na remoção de *template* apresentaram grande eficiência. Resultados obtidos na análise de EDS estão presentes na Tabela 9.

**Tabela9.** Percentual dos elementos na composição das superfícies das amostras dos carvões porosos

Amostra	Área de Análise	C	O	Na	Si	Al	Total	C/O
Aerosil-380®	Spectrum1	14.87	58.68	-	26.45	-	100.00	0,25
	Spectrum 2	22.74	56.28	-	20.98	-	100.00	0,40
	Spectrum 3	13.32	60.93	-	25.75	-	100.00	0,21
C1-I	Spectrum 1	61,84	27,11	4,34	6,72	-	100	2,28
	Spectrum 2	57,40	27,42	2,25	6,68	6,25	100	2,09
	Spectrum 3	65,72	25,50	4,32	4,45	-	100	2,57
C1-II	Spectrum	80,76	17,31	1,93	-	-	100	4,66

	2							
	Spectrum 3	81,69	17,12	1,19	-	-	100	4,77
	Spectrum 4	81,69	16,96	1,35	-	-	100	4,81
C2-II	Spectrum 1	18,99	50,64	-	30,37	-	100	0,37
	Spectrum 2	18,58	47,19	-	34,23	-	100	0,39
	Spectrum 3	18,86	37,89	-	43,24	-	100	0,49
C3-II	Spectrum 1	86,83	13,02	-	-	-	100	6,66
	Spectrum 2	87,42	13,31	-	-	-	100	6,56
	Spectrum 3	86,69	12,58	-	-	-	100	6,89
C4-II	Spectrum 1	83,53	12,94	0,60	2,93	-	100	6,45
	Spectrum 2	84,77	12,24	0,59	2,40	-	100	6,92
	Spectrum 3	83,60	11,10	0,59	4,71	-	100	7,53
C5-II	Spectrum 1	89,62	9,84	0,33	0,21	-	100	9,10
	Spectrum 2	89,27	10,13	0,33	0,26	-	100	8,81
	Spectrum 3	89,60	10,02	0,32	0,06	-	100	8,94
C6-III	Spectrum 1	91,36	8,64	-	-	-	100	10,57
	Spectrum 2	90,78	9,22	-	-	-	100	9,84
	Spectrum 3	90,16	9,84	-	-	-	100	9,16
C7-III	Spectrum 1	88,13	11,87	-	-	-	100	7,42
	Spectrum 2	89,17	10,83	-	-	-	100	8,23
	Spectrum 3	89,49	10,52	-	-	-	100	8,50

C Carbono, O Oxigênio, Na Sódio, Si Sílica, Al Alumínio.

Os dados presentes na Tabela referente a todas as amostras reforçam os métodos empregados para lixiviação do material utilizado como *template*.

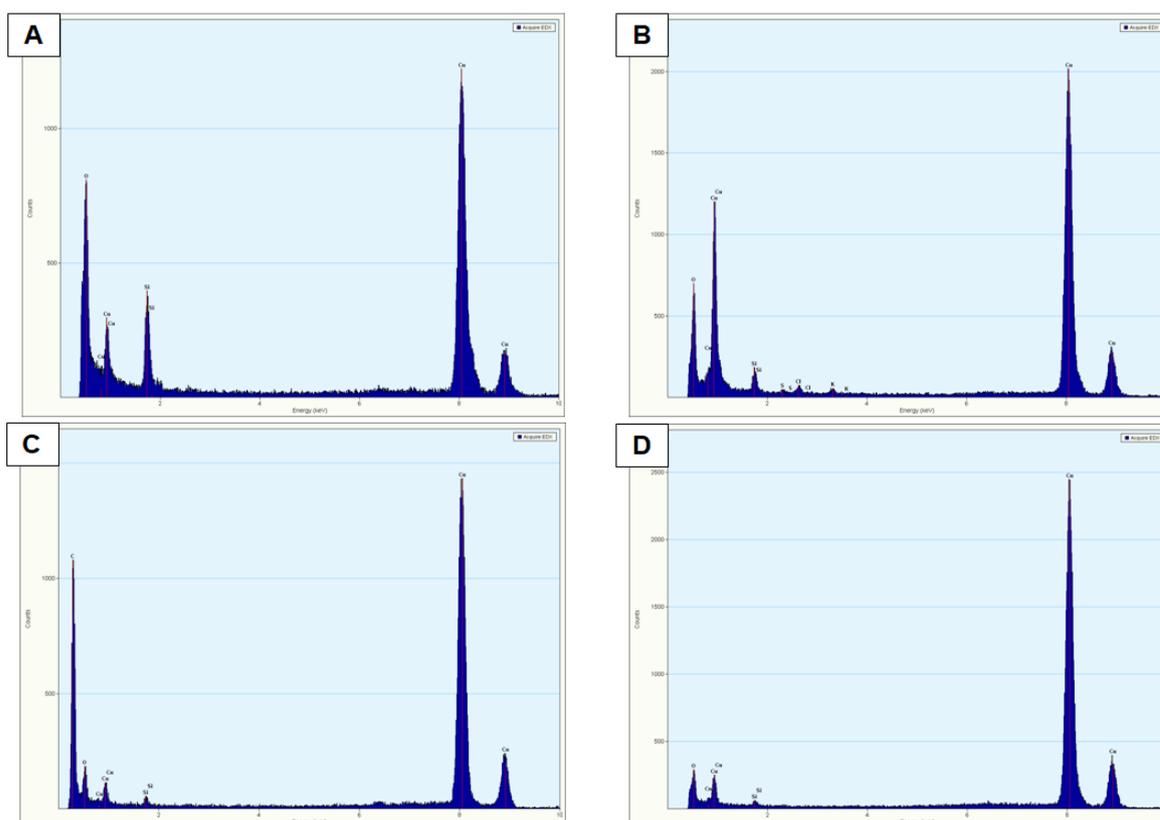
A presença de Si e Na em baixas concentrações e de outros elementos na superfície das amostras lixiviadas por NaOH sugere uma eficiência do uso como agente químico para remoção do *template* de sílica.

Enquanto as amostras tratadas pelo método III, que utiliza o ácido fluorídrico como agente lixiviador obteve sua eficiência confirmada pela ausência quantitativa de Si em suas respectivas superfícies.

Os dados obtidos pelo EDS referente à amostra C5-II, C6-III e C7-III após lixiviação, mostraram alta proporções de C/O, e uma relação de um mínimo de 7,42 ao máximo de 10,57. Isto pode sugerir que o método de carbonização e remoção aplicada no presente trabalho, favoreceu a uma menor oxidação do material.

Um estudo realizado por Jankovský et al. (2016), analisou a composição dos óxidos de grafite, obtidos pelo método de Hummers modificado, Staudenmaier, Hofmann e Brodie, através de análise de EDS. As razões C/O para grafenos quimicamente reduzidos estavam na faixa entre 4 e 11, enquanto para as razões para grafenos termicamente reduzidos apresentaram-se muito mais altas, variando de 22 a 50. O que pode indicar que o processo de formação de placas de grafeno pode ser proveniente de uma esfoliação química do material gráfitico gerado na carbonização.

Na Figura 27 estão arranjados os gráficos do EDS das amostras tratadas pelos diferentes métodos de lixiviação.



**Figura 27.** Espectrômetro de energia dispersiva, C4-II (A), C5-II (B), C6-III (C) e C7-III (D).

A presença de picos referentes a Si nos resultados do EDS dispostos na Figura 27 é confirmada pelos difratogramas obtidos através do DRX, que apresentam picos registrados na região atribuída a Si na forma de Quartzo. Isto é, a presença de Si na estrutura carbonácea indica a necessidade de investigar fatores favoráveis para remoção total do *template*.

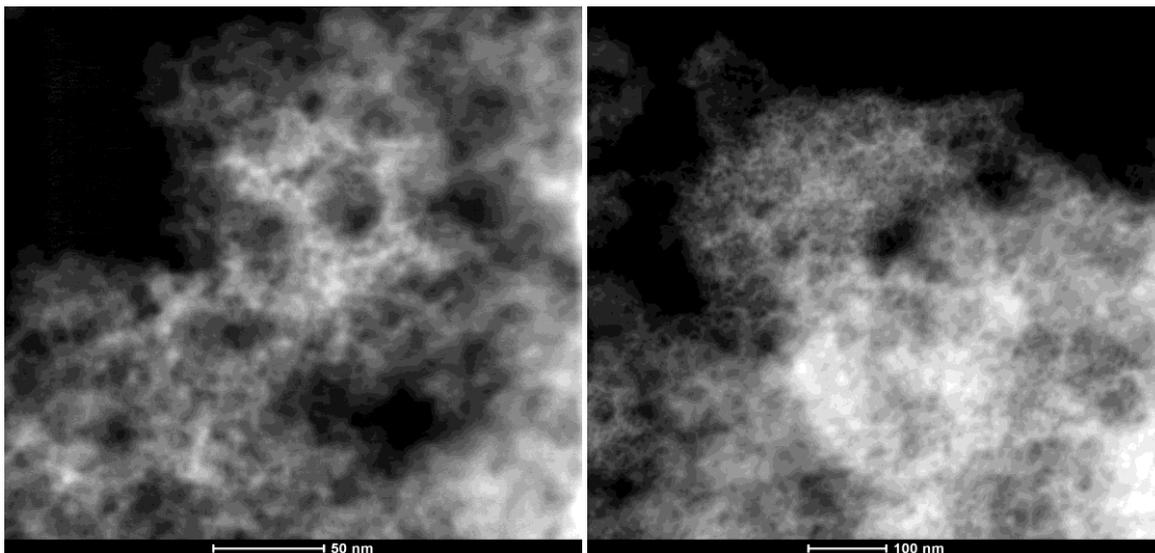
O pico registrado referentes ao metal cobre (Cu) na Figura 27, são devidos à porta amostra usada na realização das análises de EDS, por isso devem ser desconsideradas dos resultados finais. O mesmo ocorre para os resultados de percentual de Al presente na amostras C1-I, em que o portaamostra utilizado é constituída de Alumínio.

A ausência de picos de Carbono na Figura 27 se dá devido à somente a necessidade de investigarmos apenas a presença de Siremanescente nas amostras.

As amostras C1-I, C1-II, C4-II e C5-II mostraram vestígios de sódio na superfície devido a lixiviação com NaOH, o que pode ter sido benéfico ao armazenamento de metano. Estudo realizado por Monteiro et al. 2018, comparou dois materiais adsorventes com ativação química por NaOH e física por CO<sub>2</sub>, sendo que o carvão ativado produzido através da ativação química com NaOH apresentou melhor desempenho atingindo 115,59 V V<sup>-1</sup> (11,1 L de metano), enquanto o carvão ativado produzido através da ativação física com CO<sub>2</sub> atingiu 101,14 V V<sup>-1</sup> (9,7 L de metano).

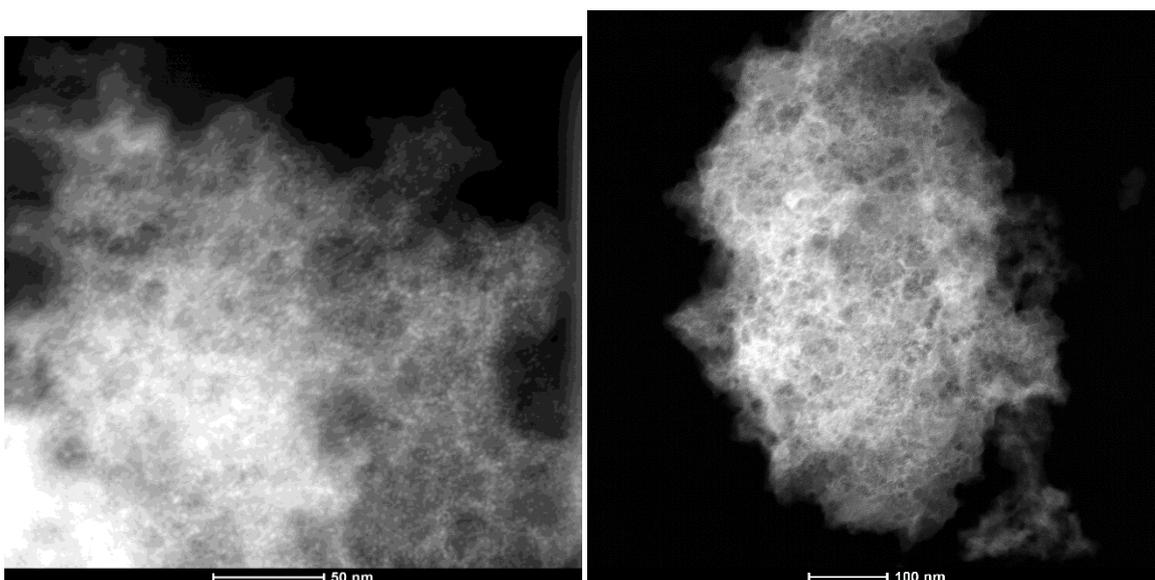
#### 5.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na Figura 28 estão arranjas as microscopias eletrônicas de transmissão da amostra C4-II.



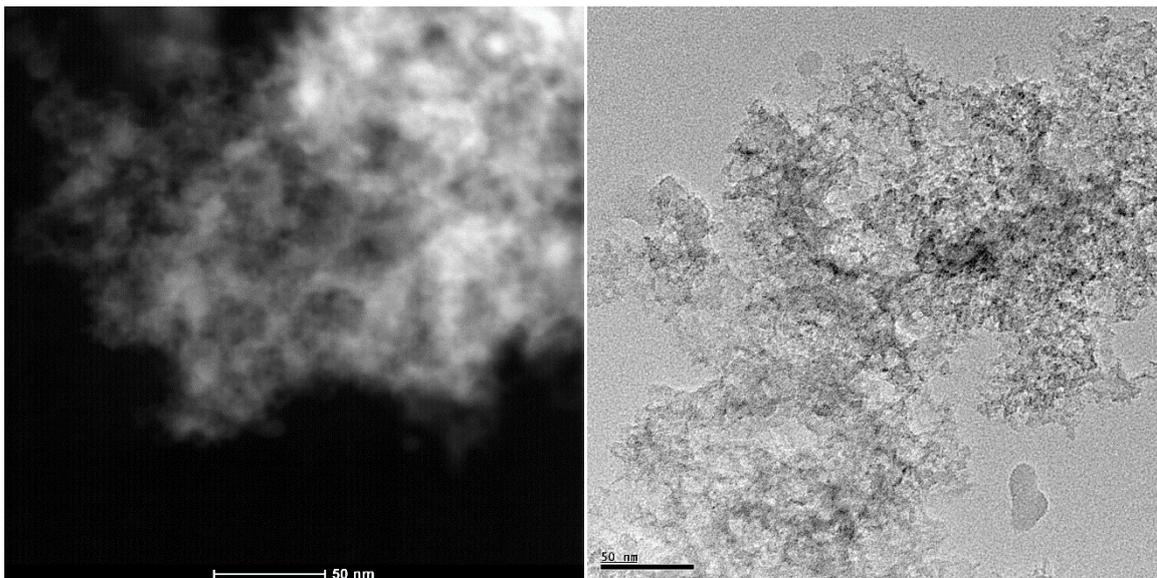
**Figura 28.**Microscopia eletrônica de transmissão da amostra C4-II.

Na Figura 29 estão arranjadas as microscopias eletrônicas de transmissão da amostra C5-II.



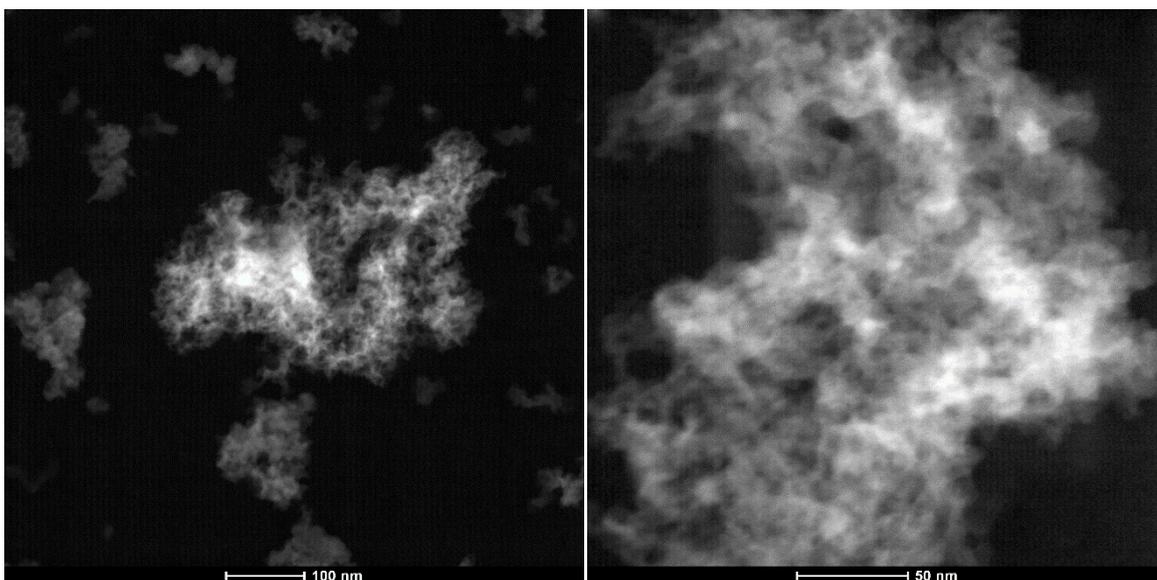
**Figura 29.**Microscopia eletrônica de transmissão da amostra C5-II.

Na Figura30 estão arranjadas as microscopias eletrônicas de transmissão da amostra C6-III.



**Figura30.**Microscopia eletrônica de transmissão da amostra C6-II.

Na Figura31 estão arranjadas as microscopias eletrônicas de transmissão da amostra C7-III.



**Figura31.** Microscopia eletrônica de transmissão da amostra C7-III.

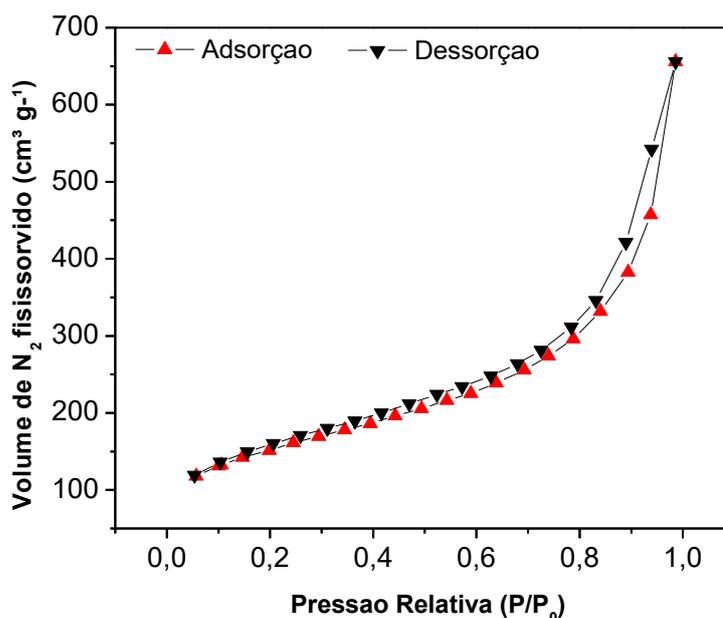
As microscopias eletrônicas de transmissão das amostras confirmaram a estrutura morfológica porosa observada pelo MEV, corroborando para as propriedades texturais obtidas por análise de Fisissorção de Nitrogênio presente na seção abaixo (visualizar Tabela 9). As microscopias de transmissão sustentam os valores obtidos para a densidade absoluta dos carvões sintetizados quais apresentaram grande percentual de poros.

As microscopias em contraste permitiram a visualização de aglomerados de poros nas regiões mais escuras, por consequência, como aumento da intensidade do brilho na microscopia eletrônica de transmissão observou-se os menores volumes de poros.

Através das análises de imagens de MET foi possível a identificação de uma maior distribuição de poros de morfologia esférica. Uma vez que a sílica apresentada possui as mesmas características de morfologia. Também foi possível visualizar uma rede de poros interligada de morfologia cilíndrica, confirmada pelos tipos de isotermas e histereses das amostras carbonizadas.

#### 5.1.6. Fisissorção de Nitrogênio (BET)

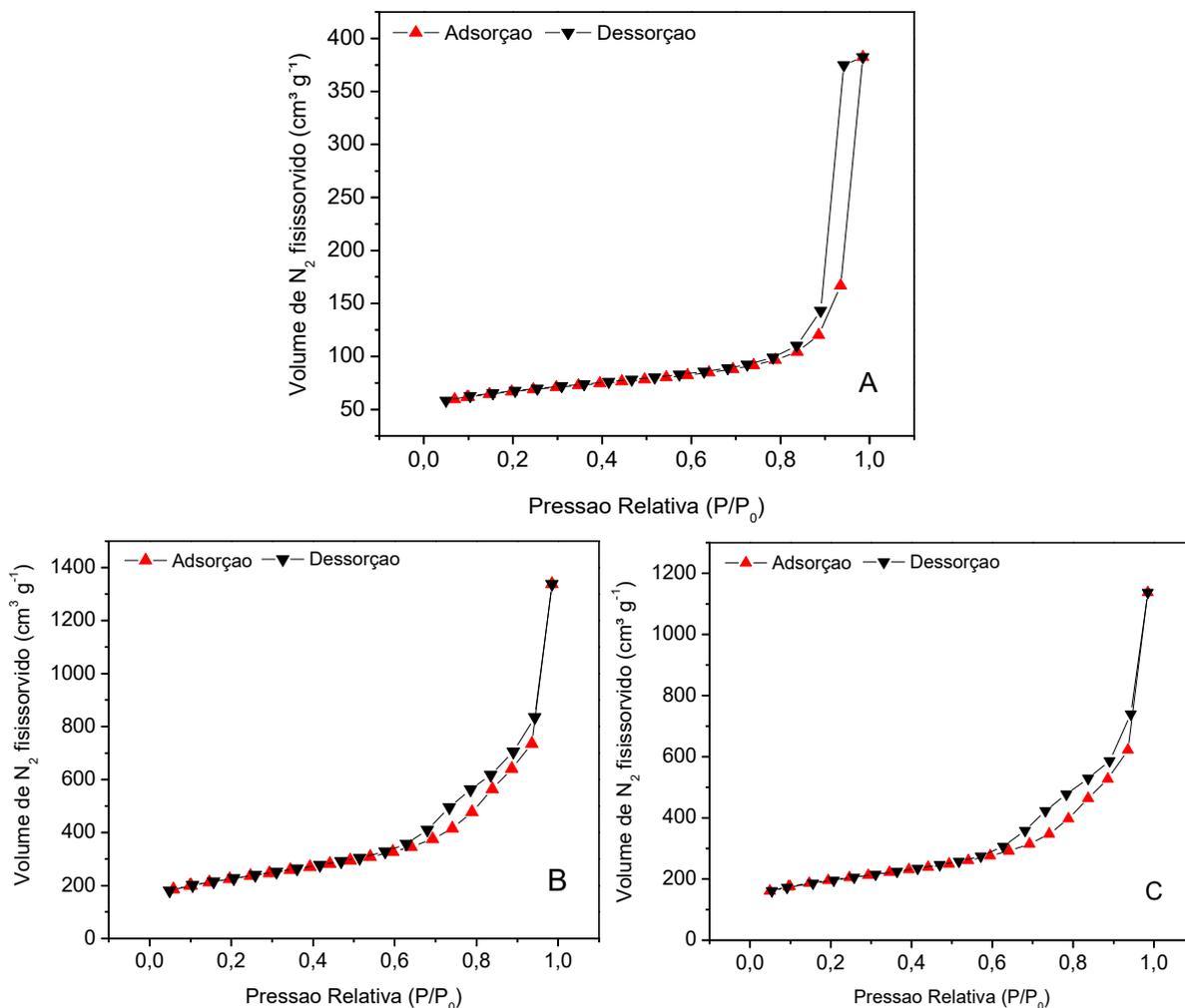
A isoterma de adsorção e dessorção da sílica pirolisada utilizada como *template* para a moldagem dos carvões porosos está disposta na Figura32.



**Figura32.** Isotermas de adsorção e dessorção do *template* Aerosil-380®.

A amostra de *template* possui isoterma do tipo IVa, neste caso, a condensação capilar é acompanhada por histerese, que se apresentou com características idênticas a de tipo H3.

As isotermas das amostras C1(A) antes da lixiviação, C1-I (B) e C1-II (C) após a remoção de *template*, utilizando métodos diferentes de lixiviação estão dispostas na Figura 33.



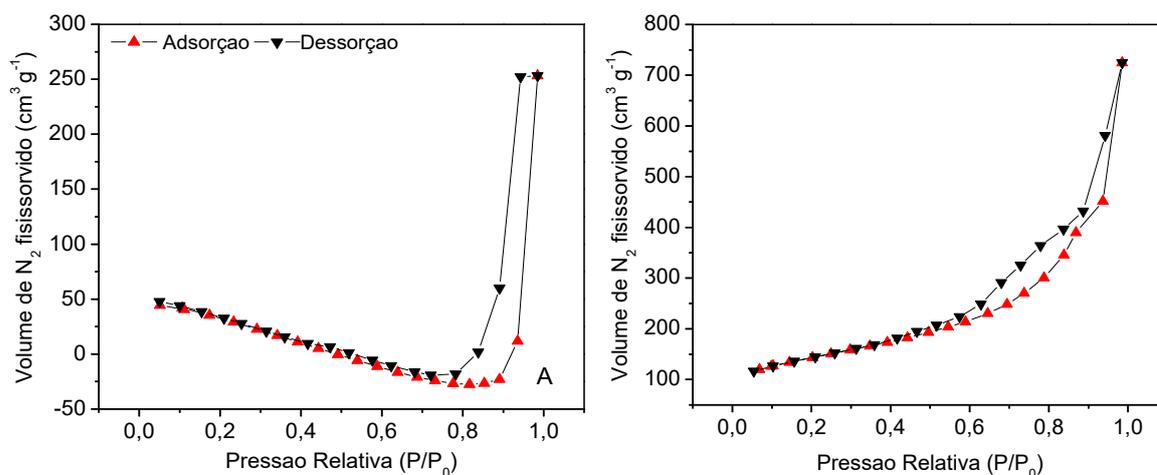
**Figura33.** Isotermas de adsorção e dessorção da amostra C1(A) antes da lixiviação, C1-I (B) e C1-II(C) após lixiviação.

A Figura 33 mostrou que as três isotermas se mostraram com características iguais as isotermas do tipo IVa.

A amostra C1(A) antes da lixiviação apresentou histerese do tipo H1. Segundo Thommes et al. 2015, a alça Tipo H1 geralmente é encontrada em materiais que possuem uma faixa estreita de mesoporos uniformes, como por exemplo em sílicas modeladas (por exemplo, MCM-41, MCM-48, SBA-15), alguns vidros de poros controlados e carbonos mesoporosos ordenados.

A amostra C1-I (B) e a amostra C1-II(C) apresentaram histereses do tipo H3. Conforme Thommes et al. 2015, o loop de histerese do tipo H3 é frequentemente observado em materiais que possuem agregados de partículas tipo placas, que dão origem a poros com forma de fendas.

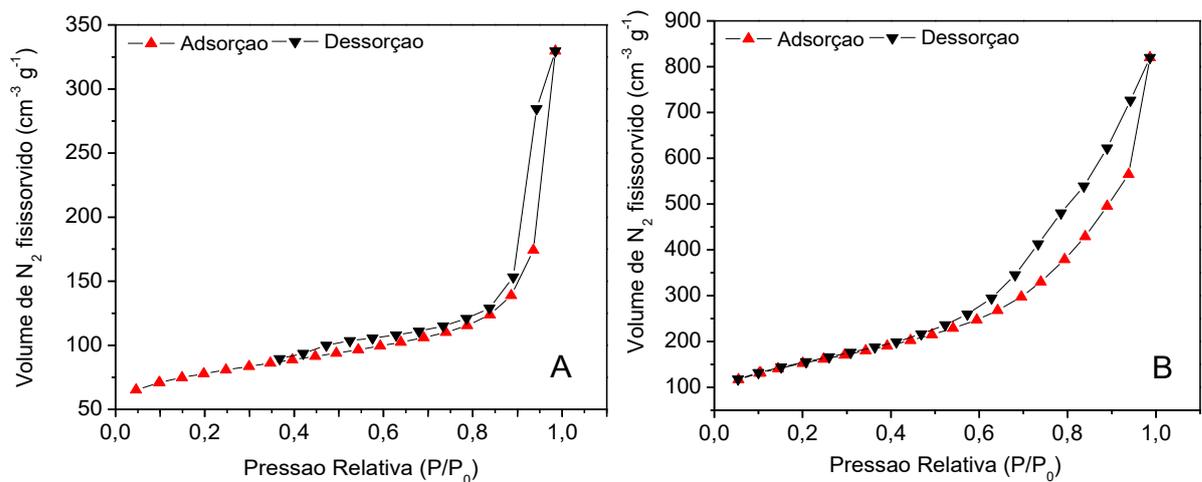
As isotermas presentes na Figura 34 referem-se às amostras C2 antes e após remoção do *template*.



**Figura 34.** Isotermas de adsorção e dessorção da amostra C2(A) antes da lixiviação, C2-II(B) após lixiviação.

As amostra C2(A) antes da lixiviação e C2-II(B) após lixiviação, apresentaram isotermas análogas à de tipo IVa. No entanto, a amostra C2 exibiu uma distorção destas características. Em alguns pontos da pressão relativa, o volume fisissorvido apresentou valores negativos. A histerese da amostra C2(A) é análoga à de tipo H1, enquanto a amostra após lixiviação C2-II(B) é do tipo H3.

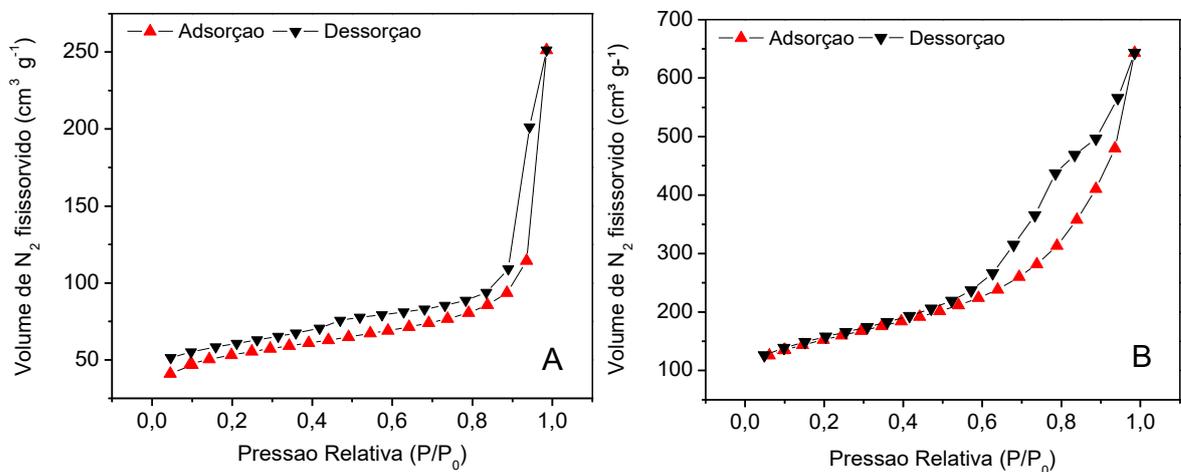
As isotermas obtidas das amostras na Figura 35 apresentaram similaridade as isotermas do tipo IVa e ambas possuem histerese do tipo H3.



**Figura35.** Isothermas de adsorção e dessorção, C3 (A) antes da lixiviação e C3-II (B) após lixiviação.

Contudo, a amostra anterior a lixiviação C3(A) expôs um loop de histerese a baixas pressões. A isoterma da amostra C3-II (B) exibe uma histerese do tipo que se assemelha a uma isoterma do tipo II. Durante análise da amostra anterior a lixiviação (A), houve queda de energia durante uma intempérie.

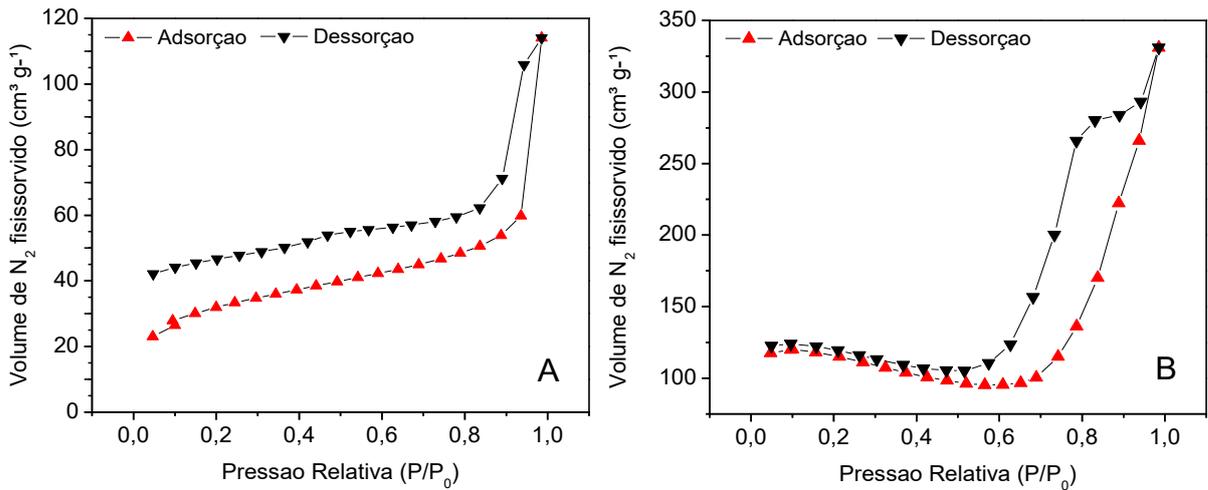
Na Figura 36. Estão dispostas as isothermas das amostras C4 e C4-II.



**Figura36.** Isothermas de adsorção e dessorção, C4 (A) antes da lixiviação e C4-II (B) após lixiviação.

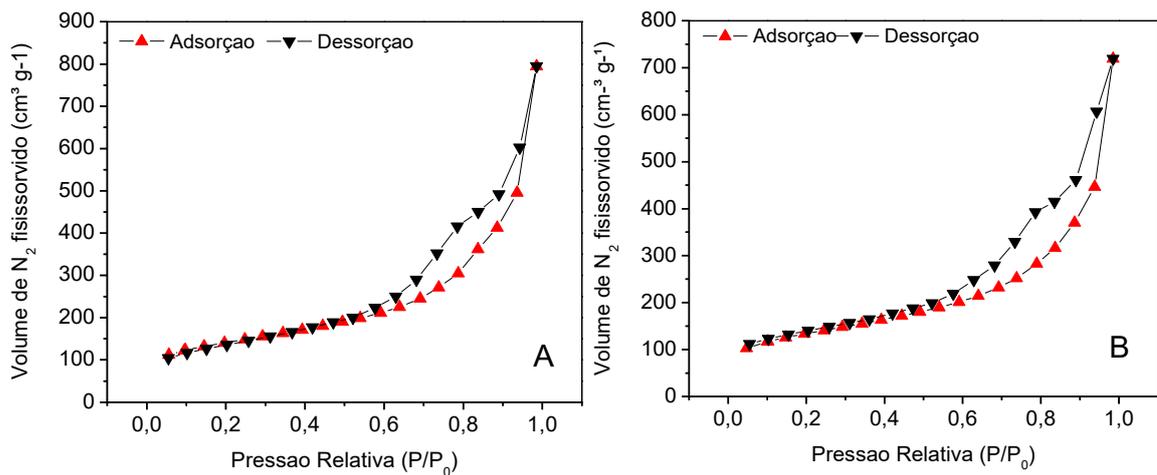
As isothermas obtidas das amostras na Figura 36 apresentaram similaridade as isothermas do tipo IVa, e possuem histerese do tipo H3. A amostra anterior a lixiviação C4 (A) apresentou uma isoterma e histerese muito parecida com a da amostra após lixiviação C4-II (B).

Na figura 37 estão dispostas as isothermas da amostra C5 e C5-II.



**Figura37.** Isothermas de adsorção e dessorção, C5 (A) antes da lixiviação e C5-II (B) após lixiviação

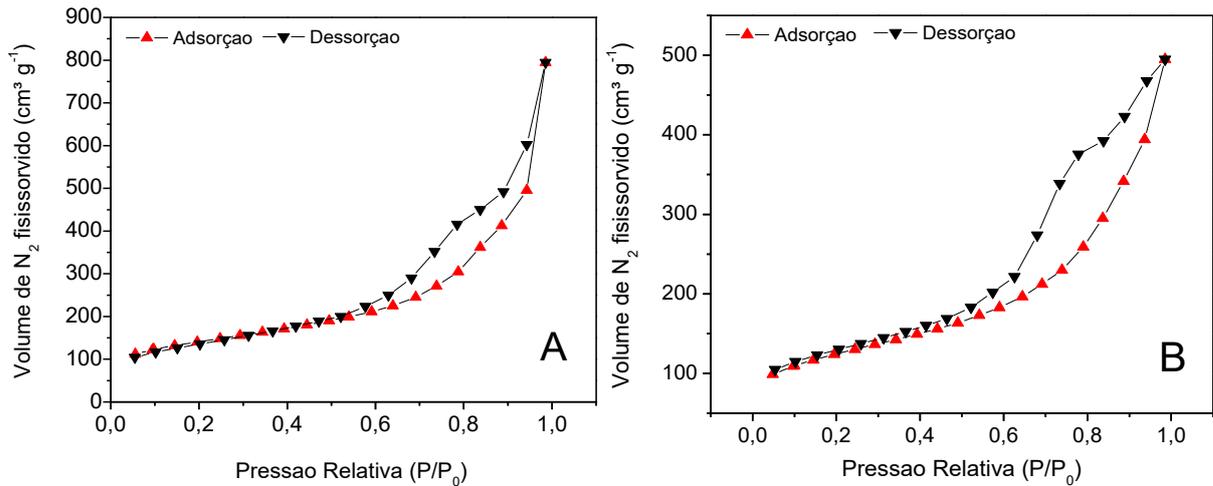
Na Figura38 estão as isothermas obtidas da amostras C6 (A) e C6-II (B).



**Figura38.** Isothermas de adsorção e dessorção, C6 (A) antes da lixiviação e C6-III(B) após lixiviação.

As isothermas (A) e (B) se mostraram muito semelhantes, pertencendo a classe de isothermas do tipo IVa com histerese características do tipo H3. Nota-se que houve distorção da isoterma referente à estrutura do adsorvente posteriormente a lixiviação (B).

Na Figura 39 estão arranjas as isothermas referentes às amostras C7 (A) e C7-II (B).



**Figura39.** Isothermas de adsorção e dessorção, C7 (A) antes da lixiviação e C7-III (B) após lixiviação.

As isothermas obtidas destas amostras apresentaram similaridade as isothermas do tipo IVa, e possuem histerese do tipo H3.

Em suma, a totalidade das amostras apresentaram isothermas características de tipo IVa, estas obtidas em decorrência da condensação capilar onde notou-se a formação de monocamada, seguida da adsorção de multicamadas até inflexão e saturação da isoterma.

A isoterma do tipo IVa é típica de amostras com poros no intervalo de mesoporos a macroporos, em que a formação de multicamadas de adsorção é possível, porém limitada a dimensões das porosidades do material.

As amostras C1(A) e C2(A) apresentaram histerese diferente das demais amostras, tendo às características mais pertinentes a histerese do tipo H1.

O restante das amostras possui histerese do tipo H3, frequente em materiais que têm estrutura baseadas em agregados com partículas do tipo placas, o que corrobora com os picos obtidos nas análises de DRX referentes a materiais gráficos.

Todas as histereses do tipo H3 apresentaram ponto de fechamento de alça próximo a pressões de (0,45-0,6  $P/P_0$ ), ou seja, o ponto de fechamento inferior do ciclo de histerese concorda com o limite “universal” de histerese observada em poros cilíndricos de MCM-41 (THOMMES et al., 2015).

As amostras C4 (A), C5(A) e C7(A) possuem loops de histereses em baixas pressões. Sendo estas, não submetidas a nenhum método de remoção de *template*, o que pode ter contribuído para tal característica de loop.

Segundo Thommes e Cychosz (2015), considerando que a deformação elástica não afeta significativamente as isotermas de adsorção com exceção de alguns polímeros e materiais de alta porosidade (por exemplo, aerogéis), problemas maiores estão associados à caracterização de materiais moles onde o adsorvente sofre uma mudança de fase ou estrutural durante o processo de adsorção.

Os *loops* de histereses em baixas pressões podem ser derivados de diversos fatores, tais como: o inchamento de uma estrutura porosa não rígida; adsorção irreversível das moléculas nos poros; entradas de dimensões tão pequenas quanto às moléculas de adsorvato; ou até mesmo pela interação química irreversível entre adsorvato – adsorvente. Outro fator relevante apresentado pelas isotermas foi o grande volume de fisissorção de N<sub>2</sub> logo nos primeiros pontos de pressão, corroborando para a presença de microporos.

Conforme Thommes & Cychosz (2015), o enchimento de microporos estreitos (ultramicroporos - de largura não mais do que dois ou três diâmetros Å), ocorre a baixas pressões relativas ( $P/P_0 = 0,01$ ) e é inteiramente governado pelas interações de adsorção fluido-sólido aprimoradas. Além do forte potencial de adsorção, um mecanismo de cooperação, incluindo tanto interações sólidas e interações fluido-fluido, desempenha um papel no processo de enchimento de poros de microporos mais largos (supermicroporos); isso ocorre em uma faixa de pressão relativa mais alta (por exemplo,  $P / P_0 = 0,01-0,15$ ) (Thommes & Cychosz, 2015).

A partir dos dados dispostos na Tabela 8, determinou-se que as amostras apresentaram uma baixa área superficial antes da remoção do *template*, e logo após a remoção, notou-se a ampliação de área superficial e do volume total de poros, estes dispostos na Tabela 9.

**Tabela 8.** Propriedade texturais do *template* e das amostras carbonizadas antes da remoção de *template*

Amostras	Área superficial BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Área superficial microporosa (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de microporos [Método DR (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )]	Volume de mesoporos (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro de poros (Å)
Template	531	695	0,85	0,24	0,61	17,76
C1 <sup>1</sup>	214	300	0,52	0,10	0,42	13,79
C2	49	163	0,50	0,05	0,45	15,73
C3	255	346	0,42	0,12	0,30	17,90
C4	178	245	0,38	0,08	0,38	17,82
C5	100	147	0,17	0,05	0,12	17,82
C6	485	638	1,22	0,22	1,00	36,60
C7	555	754	0,86	0,26	0,60	36,60

<sup>1</sup> a síntese C1 foi empregada em dois métodos de remoção

**Tabela9.** Propriedade texturais das amostras carbonizadas após remoção de *template*

Amostras	Área superficial BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Área superficial microporosa (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de microporos [Método DR (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )]	Volume de mesoporos (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro de poros (Å)
C1-I	764	1004	1,91	0,35	1,55	36,53
C1-II	657	867	1,75	0,30	1,45	30,65
C2-II	486	640	1,04	0,22	0,81	30,69
C3-II	533	685	1,22	0,24	1,01	36,50
C4-II	462	610	1,04	0,21	0,83	36,57
C5-II	404	551	0,70	0,19	0,51	27,19
C6-III	518	684	0,90	0,24	0,66	38,35
C7-III	311	573	0,47	0,19	0,28	32,91

É notório o aumento de Área superficial e microporosidade das amostras carbonizadas após a lixiviação do *template* de SiO<sub>2</sub> através dos métodos que empregam NaOH. Um dado importante na composição textural de todas as amostras sintetizadas, é o valor de área superficial microporosa superiores a área superficial específica.

Isso é favorável ao objetivo de confirmar a aplicação de um *template* para a síntese de um carvão ao seu molde. Os valores de área superficial microporosa para a amostra de *template* Aerosil – 380 ® são consistentes as áreas superficiais microporosa encontradas na amostras após lixiviação.

Um estudo realizado por Sousa (2009), que consistia na síntese de materiais carbonáceos mesoporosos, qual empregou diversas razões mássicas de açúcar/*template* e concentrações diferentes de soluções de ácido fluorídrico para lixiviação de *template*, apresentou carvões com áreas superficiais microporosa muito inferiores as áreas superficiais específicas

As menores razões mássicas (1,8:1) de açúcar por sílica apresentaram uma área superficial elevada em comparação a aquelas que possuíam maiores razões (2,7:1). Segundo Sousa (2009), a diminuição da fração de açúcar na razão mássica açúcar/sílica, possibilita a obtenção de materiais com maiores áreas e volume de mesoporos, isto é, devido à formação de um material com paredes mais finas.

Um estudo concretizado por Postnov et al. (2013), utilizando a mesma metodologia para produção da amostra gel aplicada nesse trabalho, porém com metodologia de carbonização e remoção de *template* diferente, obtiveram resultado de área superficial específica entre 1300 a 1800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

A amostra C1-foi a que apresentou maior quantidade de volume total de poros, sendo de 1,91 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, contudo um volume inferior ao obtido pelo estudo de Postnov et al., 2013.

Outra característica propícia para adsorção do gás metano é a alta contribuição dos microporos para o volume total poroso. Estes se encontraram em maior quantidade na amostra C2(27,27%), valor superior aos 10,25% de contribuição obtidos por Postnov et al., 2013.

As amostras com maior massa de açúcar em relação ao *template* apresentaram a redução do diâmetro de poros. Sendo assim, podemos partir do pressuposto que quando aplicada uma maior proporção de açúcar em relação ao *template*, se obtém um maior espaçamento da largura das paredes, o que favorece a diminuição dos poros.

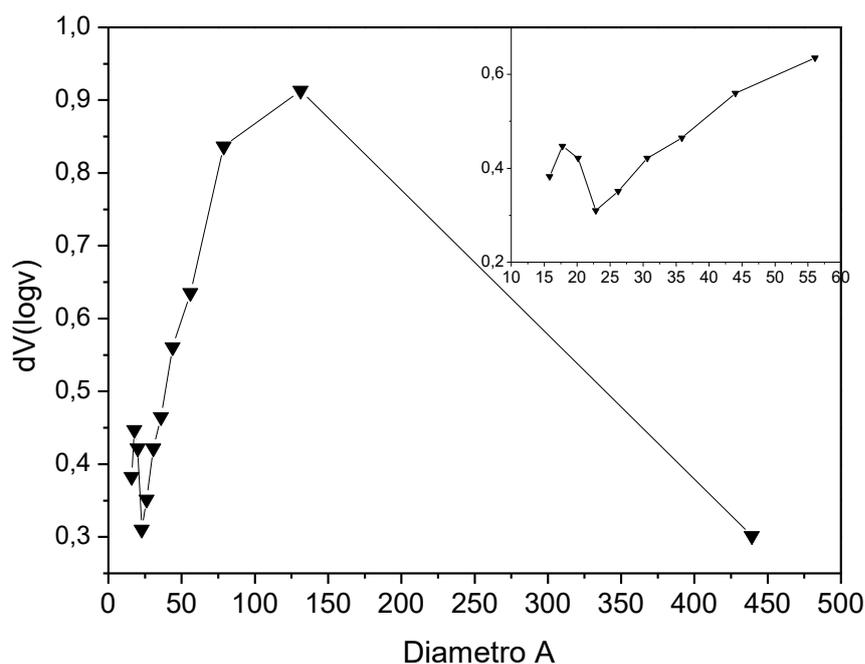
Todas as amostras levadas a tratamento de lixiviação pelo método I e II, que empregam o uso de solução de NaOH a 2 N, apresentaram aumento de área superficial e de volume de poros, e em específico os microporos. O que é corroborado pelo o aumento da área superficial microporosa das amostras, uma vez que aC4 e aC5 que foram lixiviadas através solução de NaOH, proporcionaram um aumento de 262% e 380% de volume de microporos, respectivamente. A amostra C1-I qual utilizado método de remoção de *template* através de aquecimento da amostra a 110 °C por um período de 1 hora favoreceu surgimento de microporos de forma não significativa. Desta forma, adotou-se o apenas o método II para remoção do *template*.

As amostras tratadas pelo método III para lixiviação do *template* apresentaram uma redução de volume total de poros de 26% para amostra C6, e 45% para a amostra C7. A utilização do ácido fluorídrico para a lixiviação acarretou na redução do volume de microporos (27%) e mesoporos (46%) da amostra C7, além de uma redução da área superficial de 244 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Possivelmente a concentração e volume de ácido fluorídrico utilizado na lixiviação da sílica das amostras C5, C6 e C7 agiram de forma tão agressiva que várias conjecturas podem ser esplanadas como: redução do número de paredes dos poros; alargamento dos poros; destruturação dos poros.

O valor do volume total de poros das amostras C1-I, C3-II e C4-II foi maior quando comparado aos valores reportados em materiais de carbono mesoporoso preparados com outros tipos de moldes de sílica, como o nanocompósito de nanoesfera-sacarose de sílica (1,02 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), SBA -16 (0,72 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), SBA-15 (1,3 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) e MCM-48 (1,0 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) (LEE et al., 2009; GUO et al., 2005; JUN et al., 2000).

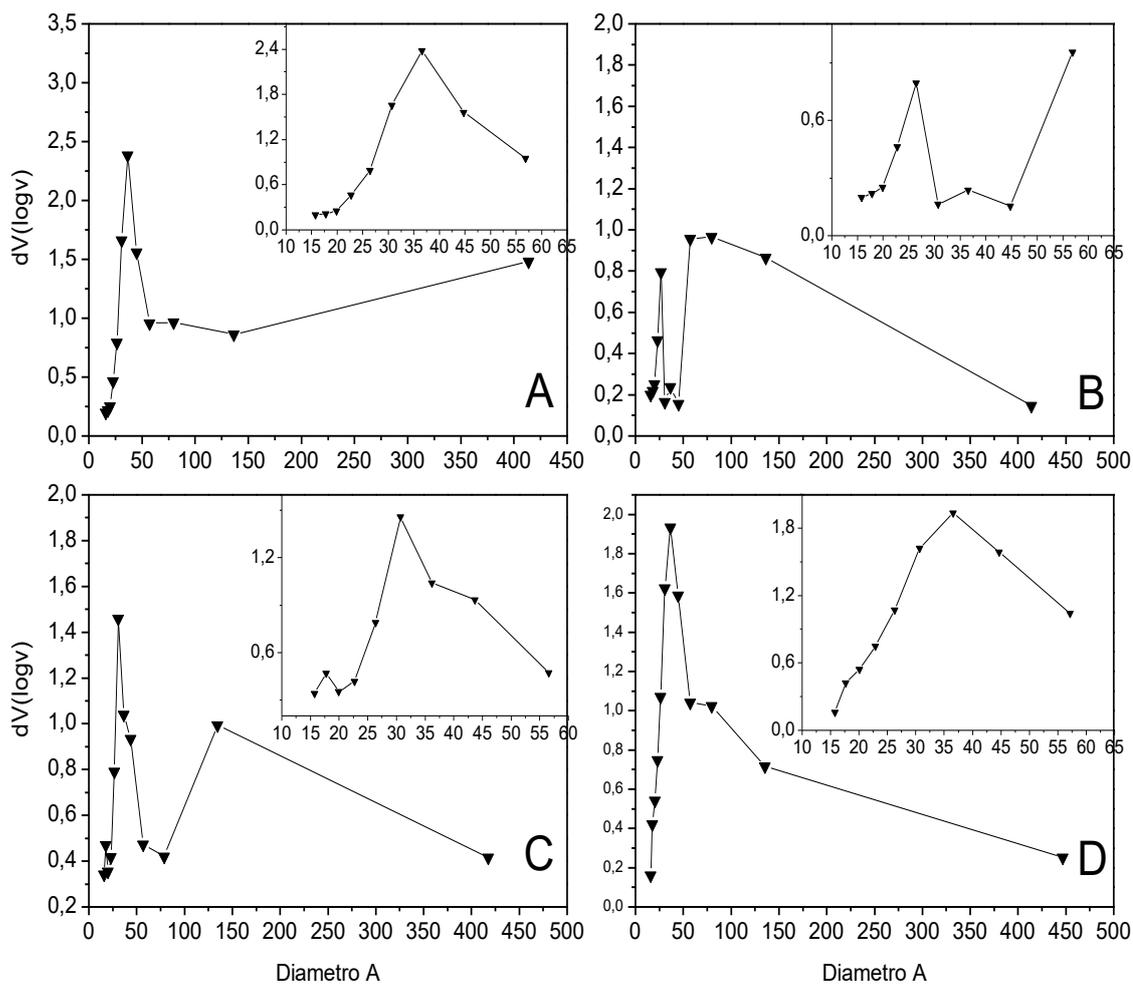
O gráfico de distribuição de poros em relação ao tamanho de poro obtidos através do método BJH do *template* utilizado está plotado na Figura 40.



**Figura40.** Gráficos de distribuição do volume de poros na dessorção ( $dV(\log v) \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) do *template* Aerosil-380®

O *template* utilizado na moldagem dos materiais carbonosos porosos apresentou uma distribuição bimodal de volume de poros, distribuída na faixa inicial de microporos ( $<20 \text{ \AA}$ ) seguido de um aumento do volume em relação à faixa mesoporosa ( $20 < \text{Diametro} < 500 \text{ \AA}$ ), corroborando para a obtenção de um composto carbonáceo poroso favorável a adsorção de metano.

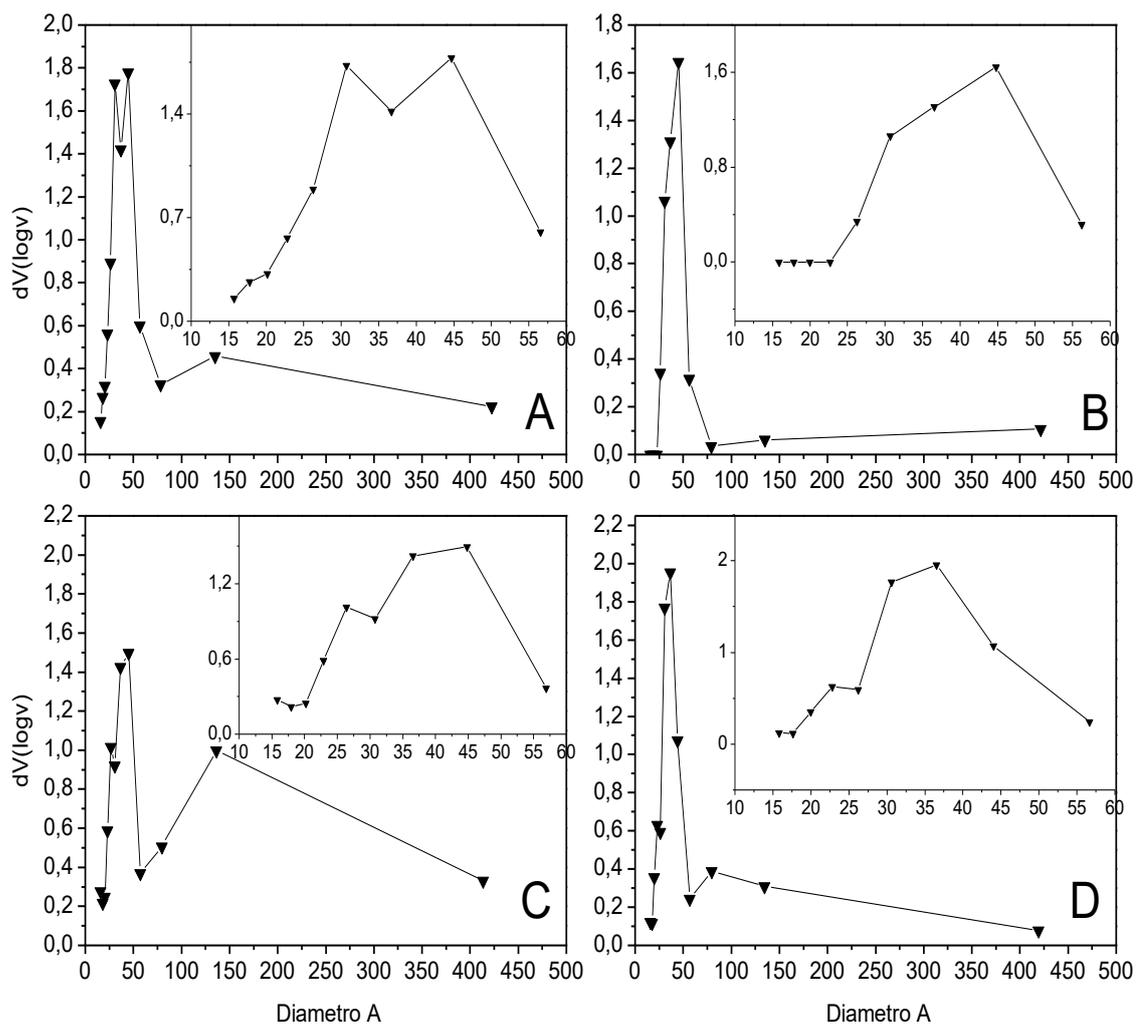
Na Figura41 estão arranjado os graficos de distribuição de poros em relação ao tamanho de poro obtidos através do método BJH das amostras C1-I, C1-II, C2 e C3.



**Figura 41.** Gráficos de distribuição do volume de poros na dessorção ( $dV(\log v) \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) dos carvões: C1-I (A), C1-II (B), C2-II (C), C3-II (D).

Observa-se na Figura 38 que todas as amostras apresentaram distribuições do volume de poros de forma bimodal. Nota-se também na Figura 38 que os diâmetros de poros paratodas as amostras, estão bem distribuídos entre a faixa de mesoporos, que se encontra entre 20 a 500 Å, e os maiores concentrados de poros se apresentam na faixa com diâmetro de 17 a 50 Å. Confirmando a presença de microporos obtidos através das análises de Fisissorção de  $N_2$ .

Na Figura 42 estão organizados os gráficos de distribuição de poros em relação ao tamanho de poro obtidos através do método BJH das amostras C4-II, C5-II, C6-III e C7-III.



**Figura 42.** Gráficos de distribuição do volume de poros na desorção ( $dV(\log v) \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) dos carvões: C4-II(A), C5-II (B), C6-III (C) e C7-III (D).

Novamente todas as amostras apresentaram distribuições do volume de poros de forma bimodal, estando em distribuídos entre a faixa de mesoporos, que se encontra entre 20 a 500 Å.

É perceptível que as amostras C4-II(A) e C6-III (C), apresentaram maiores volumes de poros nas regiões de menores diâmetros (15-37 Å) do que as amostras C5-III (B) e C7-III (D), o que autentica o volume de microporos e da área superficial microporosa encontrada para as mesmas.

Um estudo realizado por Thommes et al. 2006, comparou dois tipos de sílica micro e mesoporosas, a fim de investigar e caracterizar a rede de poros, observando que esses materiais possuem um tamanho de poro próximo ao 139 Å, particularidade dos poros cilíndricos.

Todas as amostras possuem valores substanciais de poros próximos a 26 Å, o que representa que as redes de poros cilíndricos das amostras são conectadas por pequenos mesoporos. Sendo essa, a faixa mais desejada na síntese dos materiais poroso carbonosos, o que corrobora para o emprego desses materiais porosos sintetizados no armazenamento de metano. Ainda segundo Zheng et al. 2015, o processo de adsorção em pressões baixas (próxima a ambiente) em materiais microporosos com diâmetro de poros acima de 7,6 Å (diâmetro superior a duas moléculas de metano) são os mais recomendados.

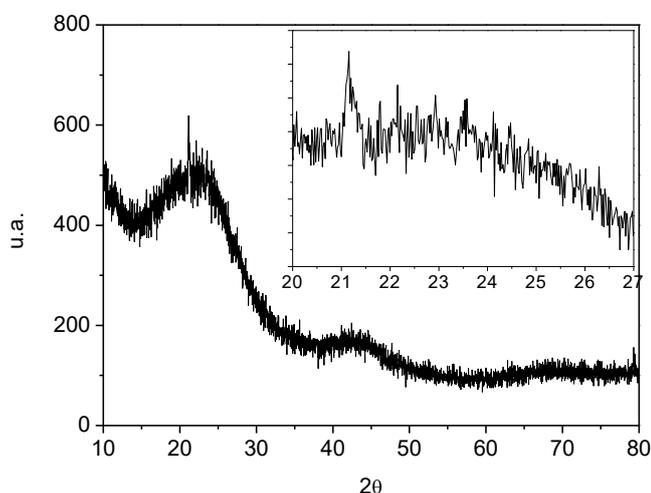
Em suma, os materiais sintetizados apresentaram morfologia de poros bimodal, sendo constituída por poros micro-mesoporos esféricos conectados por mesoporos de pequeno porte (26 Å) cilíndricos.

O fator morfológico favorece o entendimento das histereses obtidas pelas amostras, uma vez que a histerese surge devido à capilaridade, o que ocorre em maior quantidade em poros cilíndricos. Desta forma, podemos classificar o *template* e os seus moldes carbonáceos com característica de poros de morfologia esférica, apoiando as características presentes nas microscopias eletrônicas de transmissão e varredura.

#### 5.1.7. Difração de Raios X

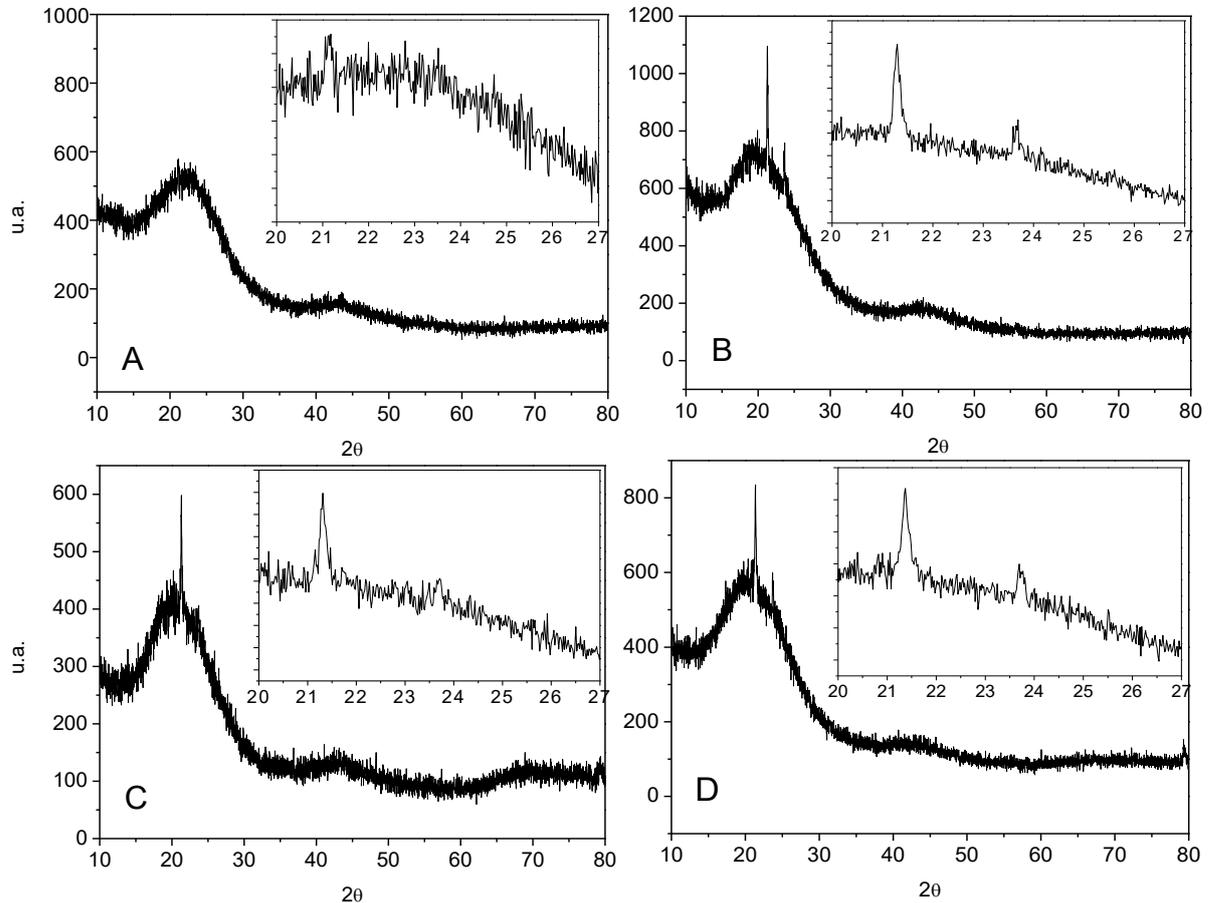
A análise de Difração de raios X foi empregada no intuito de obter informações sobre a composição cristalina presente nas amostras após a carbonização e remoção do *template* de sílica.

A Figura 43 representa o gráfico obtidos através de análise de DRX.



**Figura 43.** Difratoograma da amostra C1-II.

A Figura 44 representa os gráficos obtidos através de análise de DRX para o Grupo 2.



**Figura 44.** Difratoogramas da C4-II (A), C5-II (B), C6-III (C), C7-III (D).

Os difratogramas de todas as amostras apresentaram dois halos, sendo que o primeiro apresenta maior intensidade e largura, registrado na faixa de 20-30° em  $2\theta$ , enquanto o segundo halo teve uma menor intensidade perceptível na faixa em  $2\theta$  de 40-45°.

A presença de halos intensos nos difratogramas indica a presença de uma estrutura de um material com pouca cristalinidade. A intensidade presente próximo ao ângulo de 24° é consistente com a difração do plano (002) típica de materiais gráfico. As reflexões observáveis em 40° (100) e 43° (101) caracterizam as estruturas gráficas 2D e 3D. O pico relatado no plano (002) consta como um possível deslocamento em relação ao sinal do plano (002) em 26,5°.

Conforme Yoon et al. 1995, o enfraquecimento do sinal do plano (002) é frequentemente relacionado à estrutura de carbono *turboestrática* (*carbono-t*), ou seja, as camadas de grafeno estão dispostas de forma aleatória. Ainda segundo Li et al. 2007, o carbono *turboestrático* é geralmente considerado como uma variante do grafite h (hexagonal), e tanto o grafite h quanto o *carbono-t* são empilhados por camadas de grafeno com um espaçamento regular, mas com um grau de ordenação de empilhamento diferente.

O grafite-h é uma estrutura de empilhamento AB ordenada, mas as camadas de grafeno do *carbono-t* podem se converter aleatoriamente entre si e girar em torno da normal das camadas de grafeno. Como a grafite h é uma estrutura estável, a translação e rotação das camadas de grafeno devem mudar espaçamento *interlayer* e/ou a forma de camadas atômicas, assim as mudanças estruturais de grafite podem incluir rotação, translação, curvatura, bem como a flutuação positiva local do espaçamento *interlayer* das camadas de grafeno (HUANG, 1999; CHEN et al., 2000; Li et al., 2005; AWASTHI, 2002; NIWASE et al., 1995).

Segundo Xuan et al. (2016), o halo intenso entre  $2\theta$ , 20-30° reflete um arranjo cristalográfico que pode apresentar certa organização estrutural do carvão, e trabalhos referem-se a essas flexões como resultado de um alinhamento das camadas (óxido de grafeno e/ou óxido de grafite). Normalmente a largura deste pico sugere um menor tamanho cristalino do material em uma única ou em poucas camadas de estrutura (BOURLINOS et al., 2003; BARAKAT et al., 2016).

Esse fator pode vir a contribuir para o entendimento das isotermas obtidas através da Fisissorção de N<sub>2</sub>, uma vez que as isotermas e histereses apontadas pela maioria das amostras possuem o comportamento de materiais compostos por aglomerado de placas, semelhante apresentado por materiais grafíticos (Histere do tipo H3).

Um estudo de Khan et al. 2018, comparou os padrões de DRX de grande ângulo de carvões nanoporosos a diferentes temperaturas (700 °C, 800 °C, 900 °C) com o de carvão ativado comercialmente disponível, observando amplos picos em torno de  $2\theta$ , 23,3 e 43,8. Os estudos de Khan et al. 2018, relataram que a

intensidade do pico do plano (002) aumenta com as temperaturas mais alta, sugerindo uma maior grafitação.

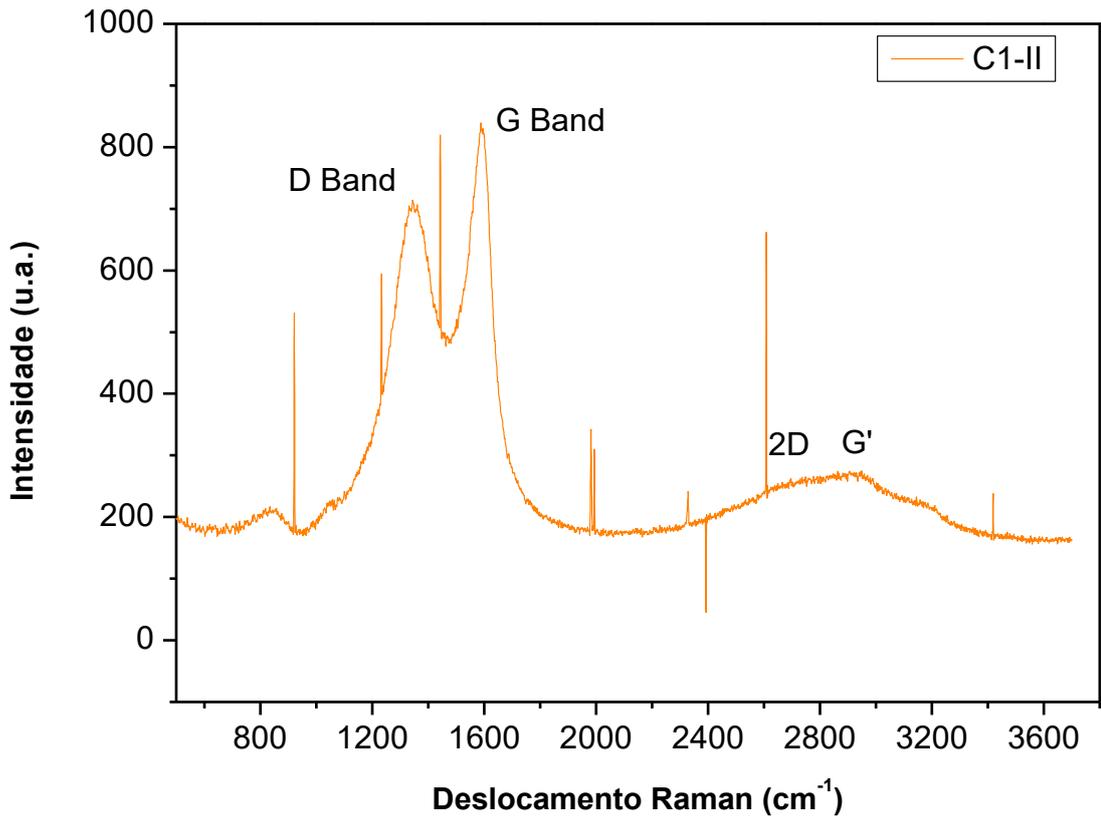
Segundo KAUCZ et al. 2017, o pico mais intenso e característico de um nanotubo de paredes múltiplas localiza-se em  $2\theta = 25,9^\circ$ , e este é relacionado à reflexão do plano (002).

Comparando ao grafite, com reflexão em  $2\theta = 26,5^\circ$ , o pico do NTC  $2\theta = 25,9^\circ$  mostra uma mudança para um valor menor, o que é atribuído a um aumento no espaçamento das camadas  $sp^2$ , C=C (ZHANG et al., 2002).

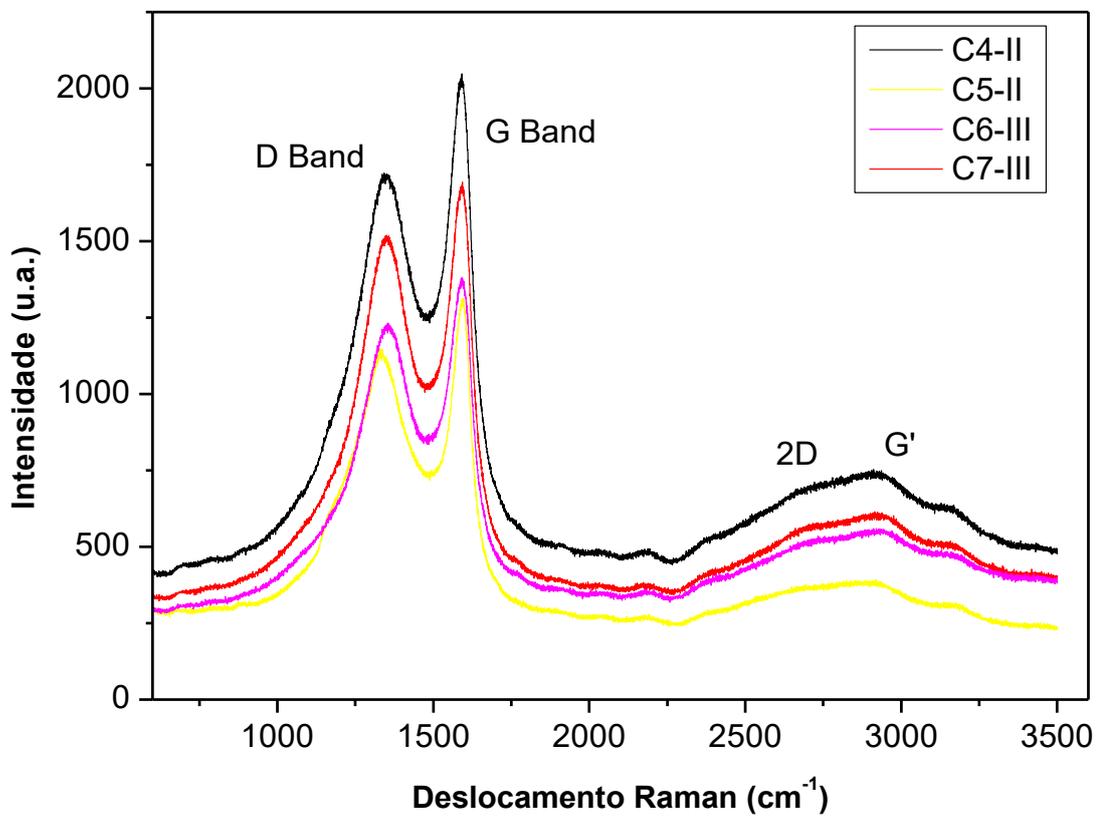
Com exceção da amostra C4-II, o restante das amostras analisadas por DRX apresentaram picos agudos próximos a  $21,3^\circ$  em  $2\theta$ , o qual na literatura está relatado grafite plano (002). Os dados obtidos pelo DRX apoiados a espectroscopia de Raman, possibilita a identificação de um material estruturado em sua maioria por grafite e uma disposição aleatória de folhas de grafeno, característica de carbono semicristalino.

#### 5.1.8. Espectroscopia Raman

As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia Raman, e os espectros são apresentados na Figura 45 (Grupo 1) e Figura 46 (Grupo 2).



**Figura45.** Espectroscopia de Raman do Grupo 1 amostra C1-II.



**Figura46.** Espectroscopia de Raman do Grupo 2 de amostras.

Os dados obtidos através da espectroscopia de Raman da amostra C1-II do Grupo 1 e de todas amostras do Grupo 2 bandas próximos as faixas de  $1350\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a D e bandas G, respectivamente. Outros dois picos de menores intensidades foram registrados próximos a faixa de  $2700\text{ cm}^{-1}$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$ .

Segundo Chang et al. 2013, esses valores são consistentes com a principal característica do grafeno padrão, sendo identificado pelas bandas D e G em  $1354$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

A banda D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) é detectada com alta intensidade, o que não ocorre em materiais grafíticos. Esta banda não está presente nos materiais grafíticos de elevada qualidade estrutural, mas ocorre quando há desordem ou defeitos na estrutura, tais como, defeitos pontuais, sublimites, vazios, poros e arestas, (PIMENTA et al., 2007; FERRARI, 2007; MALARDI et al., 2009).

Esse defeito ocasiona a perda de simetria da estrutura, e dessa forma novos modos de vibração ficam ativos no Raman, o que acarreta no aparecimento da banda D, e é frequente em nanomateriais desse tipo por apresentarem elevada área superficial (LI et al, 1997; LIMA, 2013). Isto é, os processos térmico de carbonização e a lixiviação do material de *template*, podem ter acarretado a remoção de átomos de carbono presentes na superfície do material.

Conforme KAUCZ, (2017) a banda D, com comprimento de onda de aproximadamente centrada em  $1335\text{ cm}^{-1}$ , está relacionada aos defeitos entre carbonos com hibridização  $sp^2$ , que são primordialmente relacionados às extremidades (bordas) do material, que apresentam ligações incompletas ou então ligações entre carbonos de hibridização  $sp^3$ . Devido à formação de regiões contendo defeitos do tipo Stone-Wales (pentágonos e heptágonos) em meio à estrutura hexagonal de carbono  $sp^2$  no óxido de grafeno, bem como devido à presença de ligações incompletas no interior da folha, levando à formação de ilhas de grafeno (STANKOVICH et al., 2007; BANHART et al., 2010).

Microestruturas distorcidas, incluindo empilhamento desordenado de camadas de grafeno (HUANG, 1999) aumento do espaçamento entre camadas nas bordas dos flocos (WELHAM et al. 2003), camadas curvas de grafeno (CHEN et al.,

2000) e outros defeitos estruturais, são observados experimentalmente em grafite triturado.

Abanda G, próxima ao comprimento de onda de  $1580\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com o modo vibracional referente ao estiramento simétrico C=C no plano das folhas (LI et al, 1997; LIMA, 2013). O que corrobora com os dados encontrados na análise de DRX, que apresentaram amplo picos próximo a região caracterizada como a de estiramento da ligações  $sp^2$ , C = C.

No entanto, Vidano et al. 1981, aponta duas características mais intensas em amostras de grafeno, sendo o pico G em  $1580\text{ cm}^{-1}$  e uma banda em  $2700\text{ cm}^{-1}$ , comumente denominada G` (D+G), onde o segundo pico é mais proeminente observado em amostras de grafite.

Um trabalho realizado por Ferrari (2007), utilizou a banda 2D para identificar o número de camadas de grafeno e o tipo de empilhamento, onde mostram que um aumento adicional nas camadas de grafeno leva a uma diminuição significativa da intensidade relativa dos picos 2D de frequência mais baixa.

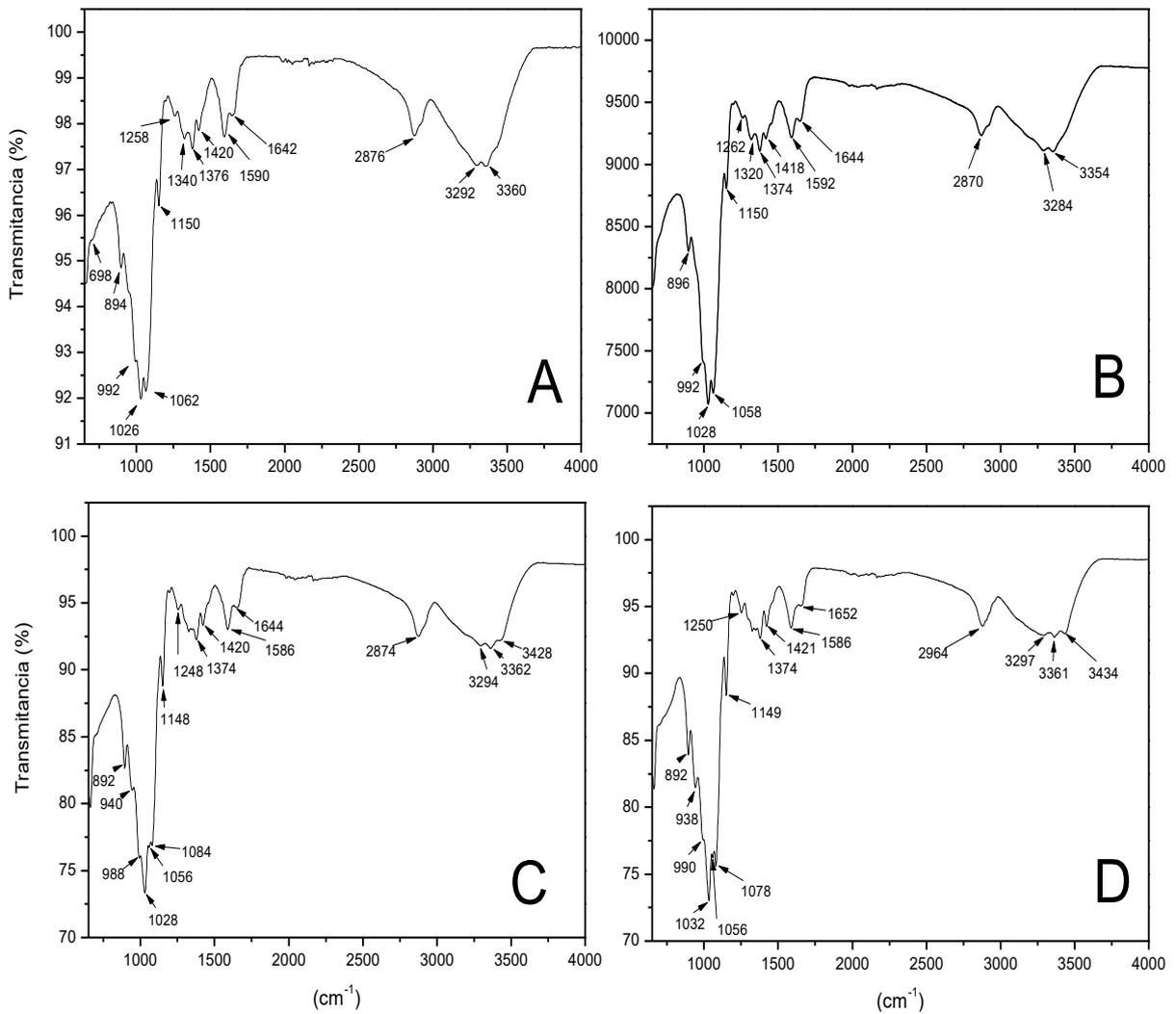
Com base nas bandas observadas por espectrometria de Raman, verifica-se que o processo de síntese de carvões gerou a formação de um material semicristalino com grandes domínios de grafite e folhas de grafeno de forma aleatória.

Levando-se em consideração ao processo de síntese deste material, os compostos de fácil obtenção, valores de custo significativamente baixos das matérias primas envolvidas e reprodutibilidade em grandes escalas, este trabalho contribui de forma importante para a área de síntese de materiais carbonáceos.

Uma vez que este material possui elevado potencial tendo em vista as inúmeras aplicações e o alto valor agregado deste tipo de composto.

#### 5.1.9. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A partir da Figura 47 é possível observar os espectros de infravermelho que permitem identificar qualitativamente a presença de grupos funcionais de superfície presentes nas amostras.



**Figura 47.** Espectro de infravermelho da amostra C1-I, C1-II, C2-II e C3-II.

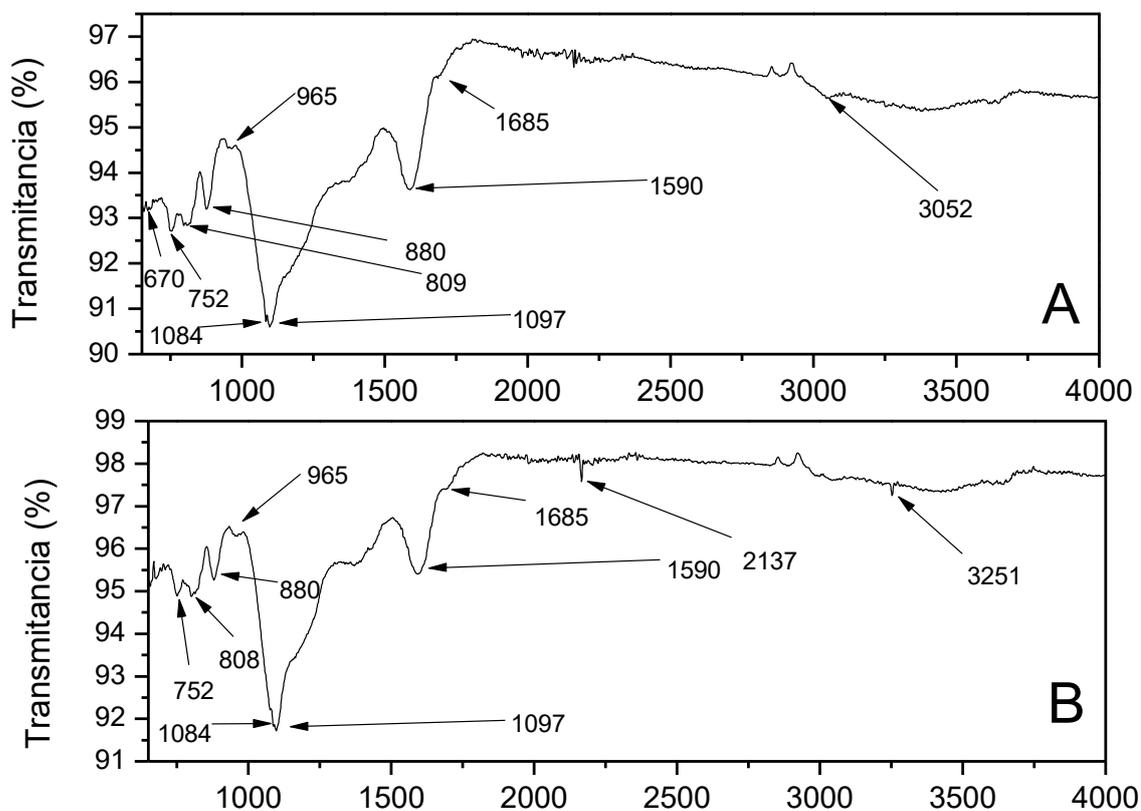
A Tabela 10 está relacionada às bandas encontradas com seus respectivos tipos de ligação e grupos funcionais.

**Tabela 10.** Bandas e suas atribuições das amostras C1-I, C1-II, C2-II e C3-II

Número de onda observado				Atribuição
$(\text{cm}^{-1})$				
C1-I	C1-II	C2	C3	
894, 992	896, 896	988, 940, 892	990, 938, 892,	Deformação angular de =C–H de anel aromático
1258, 1150	1262, 1150	1148, 1248	1149, 1250	As vibrações de estiramento axial da

1420, 1376, 1340	1418, 1374, 1320	1420, 1374,	1420, 1382, 1322	ligação -C-O Deformação angular no plano da ligação - C-H
1590	1592	1586	1586	Ligações aromáticas -C=C-
1642	1644	1644	1652	Ligações carbonilas R <sub>2</sub> C=O
2876	2870	2874	2877	Deformação axial da ligação C-H de grupos CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>
3360, 3292	3354, 3284	3294, 3362, 3428	3297, 3294, 3434	Deformação axial de O-H

Na Figura 48 é possível observar os espectros referentes às amostras de FT-IR das amostras C4-II e C5-II.



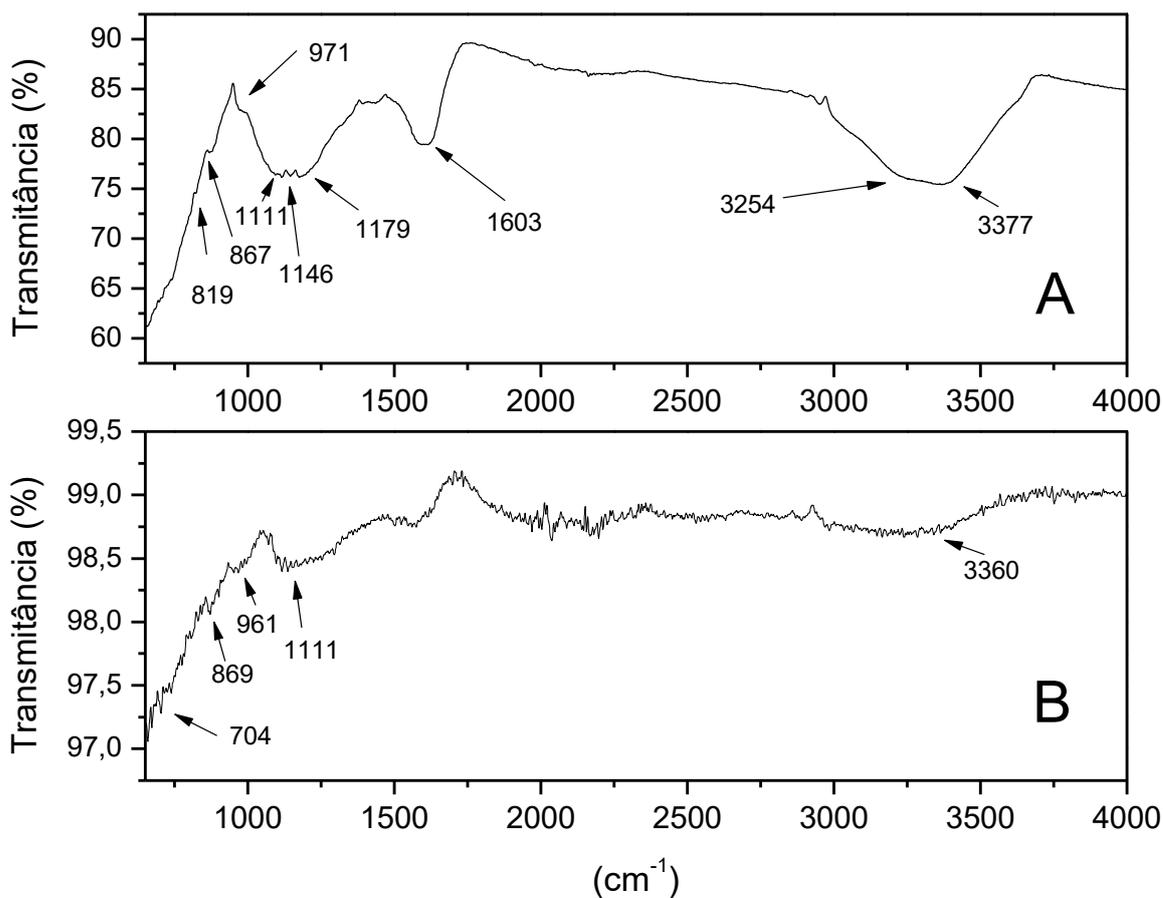
**Figura 49.** Espectro de infravermelho da amostra C4-II e C5-II

Na Tabela 11 estão dispostas as atribuições das vibrações e ligações moleculares e seus respectivos números de onda.

**Tabela 11.** Bandas e suas atribuições das amostra C4-II e C5-II

Número de onda observado (cm <sup>-1</sup> )		Atribuições
C4	C5	
1097, 1084, 965, 880, 808, 752, 670	1097, 1084, 1074, 965, 880, 808, 752, 677	Deformação angular de C–H de anel aromático
1590	1591	Ligações aromáticas -C=C-
1685	1695	Ligações carbonilas R <sub>2</sub> C=O
3052	3051	Deformação axial de O-H

Na Figura 49 é possível observar os espectros referentes às amostras de FT-IR das amostras C6-III e C7-III.



**Figura 49.** Espectro de infravermelho da amostra C6-III e C7-III

Na Tabela 12 estão dispostas as bandas encontradas nos espectros de infravermelho e suas referentes atribuições.

**Tabela 12.** Bandas e suas atribuições das amostra C6-III e C7-III.

Número de onda observado ( $\text{cm}^{-1}$ )		Atribuições
C6	C7	
1111, 971, 867, 819, 740, 697	1111, 961, 869, 704	Deformação angular de =C-H de anel aromático
1603	-	Ligações aromáticas -C=C-
3254, 3377	3360	Deformação axial de O-H

As bandas de maiores intensidades presentes na região de distensão axial de 3600–3300  $\text{cm}^{-1}$ , indicam a presença do grupo –OH ( $\nu_{\text{OH}}$  C–OH). As bandas em 3200  $\text{cm}^{-1}$  grupo–OH ( $\nu_{\text{OH}}$  H<sub>2</sub>O) referente a presença de água na amostra. Bandas intensas em torno de 2900  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}}$ ) apareceram em todos os espectros do Grupo 1, uma vez que estão presentes em quase todos os compostos orgânicos, pois são decorrentes da presença do estiramento C–H.

A região de absorção de núcleos aromáticos está entre 900–650  $\text{cm}^{-1}$ , bandas agudas nesta região indicam a presença da vibração angular fora do plano de C–H de aromáticos, há presença de bandas fortes na região de 900–690  $\text{cm}^{-1}$  (11–15,4  $\mu\text{m}$ ) indica presença de esqueleto aromático na estrutura.

Conforme Lee et al. 2018, o grafite possui picos característicos em 3430 e 1610  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem ao alongamento da ligação O–H de água adsorvida e à vibração esquelética a partir de domínios grafíticos de C=C aromático, respectivamente. O deslocamento do pico para C=C aromático de 1580  $\text{cm}^{-1}$  em grafite para 1660  $\text{cm}^{-1}$  em óxido de grafeno (OG) aparece, indicando que alguns grupos que retiram elétrons (tais como grupos funcionais contendo oxigênio) estão ligados a anéis aromáticos após oxidação (Ren et al., 2011). Uma vez que a região de estiramento próxima a 1650–1690  $\text{cm}^{-1}$  é referente aos grupos da carbonila (C=O).

A confirmação do anel aromático é feita na região de 1600–1500  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), através da banda de absorção corroboram com os dados obtidos pelo DRX e Raman, que indicam o estiramento de ligações C=C. A região de estiramento entre 1200–1000  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), as amostras C1-I, C1-II, C2-II e C3-II, apresentaram bandas de intensidade elevada nesta região indicando a presença da ligação –C–O, indicando existência de grupos funcionais de oxigênio na amostra.

Com o auxílio das análises obtidas pelo FT-IR é possível determinar que as amostras carbonizadas, sofrem oxidação parcial. Nota-se a presença de ligações e vibrações de diversos grupos oriundos de oxidação.

Todas as amostras que empregaram o uso de NaOH como agente para remoção do *template*, apresentaram maior índice de grupos funcionais, indicando uma elevada oxidação do material carbonáceo.

As amostras que utilizaram o HF para a lixiviação da sílica apresentaram uma significativa redução de grupos oxidativos na superfície, favorecendo uma maior redução do material por esta via de lixiviação, o que pode ser corroborado pela análise de EDS. Uma vez que as amostras C6-III e C7-III apresentaram valores de relação C/O de aproximadamente 10,57 e 7,50, respectivamente.

## 5.2. Ensaio de armazenamento de CH<sub>4</sub>

Os resultados dos testes de armazenamento de metano adsorvido juntamente com o ensaio do cilindro sem adsorvente estão expostos na Tabela13, os dados em base volumétrica ( $V V^{-1}$ ) foram obtidos através da conversão dos valores mássicos de metano (CH<sub>4</sub>) em volumétricos e volume do cilindro (0,0966 L).

**Tabela13.** Ensaio de armazenamento de metano do Grupo 2 (amostras C4-II, C5-II, C6-III e C7-III)

<b>Ensaio</b>	<b>Gramas de CH<sub>4</sub> armazenado (35 bar; 25° C; maior velocidade)</b>	<b>Gramas de adsorvente utilizada</b>	<b>Gramas de CH<sub>4</sub>/grama de adsorvente</b>	<b>Mols de CH<sub>4</sub> (1 mol de CH<sub>4</sub> = 16,04)</b>	<b>Volume de metano armazenado <math>V V^{-1}</math> (CNTP) (<math>V_{cilindro} = 0,09665</math> L)</b>
Ensaio controle Cilindro vazio	2	-	-	-	28,89
Ensaio 1 C4-II	4,40	30,72	0,14	0,27	67,58
Ensaio 2 C5-II	4,15	34,04	0,12	0,25	65,08
Ensaio 3 C6-III	4,20	29,68	0,14	0,26	65,70
Ensaio 4 C7-III	3,98	39,77	0,10	0,24	60,07

Conforme observado na Tabela 13 os ensaios foram responsáveis pelas capacidades de armazenamento alcançadas, 0,21 L g<sup>-1</sup> (ENSAIO 1), 0,1776 L g<sup>-1</sup>

(ENSAIO 2), 0,2134 L g<sup>-1</sup> (ENSAIO 3) e 0,1523 L g<sup>-1</sup>(ENSAIO 4).Estes valores podem representar resultados promissores considerando o desenvolvimento e aplicação de sistema em escala.

É perceptível o material carbonizado aos moldes de um *template* de sílica, proporcionaram um armazenamento elevado de CH<sub>4</sub> por massa de adsorvente (L g<sup>-1</sup>).

As maiores adsorções e conseqüentemente maior armazenamento de gás de todos os ensaios realizados, foram alcançadas pelos ensaios 1 e 3, ensaio realizado com as amostras que apresentaram maiores volumes de poros e por conseqüência maiores áreas de superfícies específica e microporosa, uma vez que tais amostras foram sintetizadas com menor proporções de razão açúcar/*template*.

Além disso,os ensaios 1 e 3 empregaram o menor valor mássico de material adsorvente no leito do cilindro de armazenamento, fator que favorece o emprego dos materiais sintetizados neste trabalho para potencial armazenamento de CH<sub>4</sub>.A baixa densidade dos materiais possibilitou a utilização de menores massas de adsorventes.

Não houve valores discrepantes de armazenamento de metano entre os carvões lixiviado pelos diferentes métodos de remoção.

### **5.3. Dessorção**

A investigação do processo de dessorção de CH<sub>4</sub>foi essencial para o presente trabalho que teve o enfoque no armazenamento de CH<sub>4</sub> na forma adsorvida, devido à necessidade de planejar um sistema que permita o máximo de entrega do metano e o reuso dos sólidos adsorventes.

A dessorção foi realizada com o aumento de temperatura no forno acoplado ao cilindro de armazenamento, a temperatura foi elevada para 45 °C qual foi mantida constante. A válvula de dessorção foi aberta por um período de 20min e em seguida fechada. As pesagens anterior a adsorção e após dessorção fornecerem o peso final e através da conversão dos valores mássicos de metano (CH<sub>4</sub>) foi calculado o percentual de *delivery* através da diferença mássica.

Os dados obtidos nos ensaios de dessorção estão mostrados na Tabela 14.

**Tabela 14.** Ensaios de dessorção de metano Grupo 2 (amostras C4-II, C5-II, C6-III e C7-III)

<b>Ensaio</b>	<b>Gramas de CH<sub>4</sub> armazenado (35 bar; 25° C)</b>	<b>Mols de CH<sub>4</sub> (1 mol de CH<sub>4</sub> = 16,04)</b>	<b>Volume de metano armazenado V V<sup>-1</sup> (CNTP) (V<sub>cilindro</sub>= 0,09665 L)</b>	<b>Delivery (20 min; 45 °C)</b>
<b>Adsorvente</b>				
Ensaio controle Cilindro vazio	2	-	28,89	100%
Ensaio 1 C4-II	4,40	0,27	67,58	100%
Ensaio 2 C5-II	4,15	0,25	65,08	100%
Ensaio 3 C6-III	4,20	0,26	65,70	100%
Ensaio 4 C7-III	3,98	0,24	60,07	100%

Totalidade das amostras apresentou uma entrega total de metano adsorvido, isto pode ser devido à grande presença de volume de meso poros, que favorecem a cinética de dessorção. Uma vez que os materiais sintetizados apresentaram poros com diâmetros de média de 32 Å.

## 6. CONCLUSÕES

As caracterizações do material adquirido após as sínteses, corroboram para o potencial de produção de um composto carbonáceo altamente poroso.

As amostras apresentaram altas áreas superficiais (764-786,3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), além de um alto volume total de poros (1,37-1,97 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), onde grande porcentagem é de contribuição dos microporos (0,37 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), essenciais a adsorção do metano.

Outro aspecto que reforça o potencial de armazenamento de CH<sub>4</sub> através da adsorção por baixas pressões, é a presença de poros de diâmetros acima de 7,6 Å.

Com presente estudo foi possível observar nas condições empregadas (25°C e 35 bar) o aumento da capacidade volumétrica de armazenamento de metano no cilindro de armazenamento com o uso de materiais adsorventes, sendo possível aumentar a capacidade de armazenamento do cilindro quando comparado com o cilindro vazio (28,89 V V<sup>-1</sup>), atingindo 67,58 V V<sup>-1</sup> Ensaio 1 (4,93 L) e 65,70 ensaio 3, de armazenamento de metano (CH<sub>4</sub>) e, além disso, a carga adsorvente apresentou alta capacidade de dessorção em temperatura iguais a 50 °C em tempos reduzidos (≤20 min).

Os ensaios foram responsáveis pelas capacidades de armazenamento alcançadas, 0,21 L g<sup>-1</sup> (ENSAIO 1), 0,1776 L g<sup>-1</sup> (ENSAIO 2), 0,2134 L g<sup>-1</sup> (ENSAIO 3) e 0,1523 L g<sup>-1</sup> (ENSAIO 4). Estes valores podem representar resultados promissores considerando o desenvolvimento e aplicação de sistema em escala.

Com base nas bandas observadas por espectrometria de Raman e DRX, verifica-se que o processo de síntese de carvões gerou a formação de um material semicristalino com grandes domínios de grafite e folhas de grafeno de forma aleatória (*turboestrática*).

O emprego dos carvões porosos em um primeiro momento evidencia a possibilidade de aplicação tecnológica de baixo custo, o que para o trabalho, é tido como resultado promissor.

## 7. REFERENCIAS

A. CASTELLANOS-GOMEZ, M. WOJTASZEK, N. TOMBROS, N. AGRAIT, B. J. WEES, G. RUBIO BOLLINGER, TOMICAIY. thin mica flakes and their application as ultrathin insulating substratesfor graphene, **Small**, v.7 (2011) 2491-2497.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. Physical chemistry of Surfaces. 6th ed. **New York:** John Wiley & Sons, 1997.

AHANGARI, M. G; GANJI, M.D; MONTAZAR, F. Mechanical and electronic properties of carbon nanobuds: First-principles study. **Solid State Communications**. v. 203, p. 58–62, 2015.

ÅHMAN, M. Biomethane in the transport sector – An appraisal of the forgotten option. **Energy Policy**, v. 38, n. 1, p. 208-217, 2010.

AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; LATTIEFF, F. Sorptive storage of natural gas onto dry and wet phillipsite: Study of dynamics, storage and delivery. **Applied Thermal Engineering**, v. 30, n. 14-15, p. 2257-2263, 2010.

AL-HAJJAJ, A. A., ZAMORA, B., BAVYKIN, D. V., SHAH, A. A., WALSH, F. C. REGUERA, E. (2012) Sorption of hydrogen onto titanate nanotubes decorated with a nanostructured Cd<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> Prussian Blue analogue. **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 37 (No.1). pp. 318-326. doi:10.1016/j.ijhydene. 2011.09.094.

ALVES, H. J.; BLEY JR, C.; NIKLEVICZ, R. R.; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S.; COIMBRA-ARAÚJO, C. H. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5215-5225, 2013.

ANDRADE, V. A .S; **Carvões Mesoporosos Regulares Para Suporte de Catalisadores**. 99f. 2009. (Tese de Doutorado), Programa de Pós-graduação em Química e Biologia. Universidade de Lisboa, Lisboa. 2009.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 8/2015**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biometano>. Acessoem: 08/05/2018.

ARAMI-NIYA, A.; DAUD, W. M. A. W.; MJALLI, F. S. Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 657-664, 2011.

ARAMI-NIYA, A.; DAUD, W. M. A. W.; MJALLI, F. S. Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 657-664, 2011.

ARESPACOCCHAGA, N.; VALDERRAMA, C.; MESA C.; BOUCHY, L.; CORTINA, J. L. Biogas deep clean-up based on adsorption technologies for Solid Oxide Fuel Cell applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 593-603, 2014.

ATHANASIOS B. BOURLINOS, DIMITRIOS GOURNIS, DIMITRIOS PETRIDIS, TAMÁS SZABÓ, ANNA SZERI, AND IMRE DÉKÁNY. Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. **Langmuir**, 2003. ed. 19, p. 6050-6055.

AWASTHI, K.. Ball-milled carbon and hydrogen storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, 27(4), 425–432. doi:10.1016/s0360-3199(01)00134-3(2002)

BAKAEV, V.A.: Ruffled graphite basal plane as a model heterogeneous carbon surface. **J. Chem. Phys.** 102, 1398–1404 (1995).

BALAT, M.; BALAT, H. Biogas as a renewable energy source – a review. **Energy Sources Part A**, v. 31, p. 1280-1293, 2009.

BANHART, F.; KOTAKOSKI, J.; KRASHENINNIKOV, A. V.; **ACS Nano** 2010, 5, 26.

BARAKAT, N. A. M.; MOTLAK, M.; GHOURI, Z. K.; YASIN, A. S.; EL-NEWEHY, M. H.; AL-DEYAB, S. S. Nickel nanoparticles-decorated graphene as highly effective and stable electrocatalyst for urea electrooxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 421, p. 83-91, 2016.

BARBA, D.; PALMA, V.; CIAMBELLI, P. Screening of catalysts for H<sub>2</sub>S abatement from biogas to feed molten carbonate fuel cells. **International Journal of HydrogenEnergy**, v. 38, n. 1, p. 328-335, 2013.

BARROS, R. M.; TIAGO FILHO, G. L.; SILVA, T. R. The electric energy potential of landfill biogas in Brazil. **Energy Policy**, v. 65, p. 150-164, 2014.

BECKNER, M.; DAILLY, A. A pilot study of activated carbon and metal–organic frameworks for methane storage. **Applied Energy**, v. 162, p. 506-514, 2016.

BORDELANNE, O.; MONTERO, M.; BRAVIN, F.; PRIEUR-VERNAT, A.; OLIVETI-SELMI, O.; PIERRI, H.; PAPADOPOULOU, M.; MULLER, T. Biomethane CNG hybrid: A reduction by more than 80% of the greenhouse gases emissions compared to gasoline. **Journal of Gas Science and Engineering**, v. 3, n. 5, p. 617-624, 2011.

BURCHELL, T.; ROGERS, M. Low pressure storage of natural gas for vehicular applications. **SAE Technical Paper**, 2000:01-2205.

C. N. R. RAO, K. S. SUBRAHMANYAM, H. S. S. RAMAKRISHNA MATTE, B. ABDULHAKEEM, A. Govindar A. J, B. DAS, P. KUMAR, A. GHOSH, D. J. LATE, A study of the synthetic methods and properties of graphenes, **Sci. Technol. Adv. Mater.** 11 (2010) 054502.

ČEPANKO, V.; BALTRÉNAS, P. Investigating natural zeolite and wood ash effects on carbon and nitrogen content in grain residue compost. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 20, p. 1411-1418, 2011.

CETESB - **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Definição de Biogás.** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/mudancasclimaticas/biogas/Biog%C3%A1s/17-Defini%C3%A7%C3%A3o>, acesso em 07/07/2018.

CHEN XH, YANG HS, WU GT, WANG M, DENG FM, ZHANG XB, et al. Generation of curved or closed-shell carbon nanostructures by ballmilling of graphite. **J Cryst Growth** 2000;218:57–61.

CHEN, J. J.; LI, W. W.; LI, X. L.; YU, H. Q. Improving Biogas Separation and Methane Storage with Multilayer Graphene Nanostructure via Layer Spacing Optimization and Lithium Doping: A Molecular Simulation Investigation. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 18, p. 10341-10348, 2012.

CHMIELEWSKI, A. G.; URBANIAK, A.; WAWRYNIUK, K. Membrane enrichment of biogas from two-stage pilot plant using agricultural waste as a substrate. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, p. 219-228, 2013.

CIESLA, U.; SCHUTH, F. Síntese de peneiras moleculares mesoporosa MCM-41 em meio fluorídrico. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, V.27, 131-149, 1999.

COIMBRA-ARAÚJO, C. H.; MARIANE, L.; BLEY JR, C.; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S.; ARAÚJO, I. R. C.; ALVES, H. J. Brazilian case study for biogas energy: Production of electric power, heat and automotive energy in condominiums of agroenergy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 826-839, 2014.

CRACKNELL, R. F.; GORDON, P.; GUBBINS, K. E. Influence of pore geometry on the design of microporous materials for methane storage. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 2, p. 494-499, 1993.

D. J. LATE, A. GHOSH, B. CHAKRABORTY, A. K. SOOD, U. V. WAGHMARE, C. N. R. RAO, Molecular charge-transfer interaction with single-layer graphene, **J. Exp. Nanosci.** 6 (2011) 641-651.

D. J. Late, U. Maitra, L. S. Panchakarla, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, Temperature effects on the Raman spectra of graphenes: dependence on the number of layers and doping, **J. Phys.: Condens. Matter** 23 (2011) 055303.

DEMIRAL, H.; DEMIRAL, I.; KARABACAĞOĞLU, B.; TÜRMEK, F. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 2, p. 206-213, 2011.

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** 110, 17531–17538 (2006).

DOS SANTOS, E. M. **Gás natural: estratégias para uma energia nova no Brasil**. Annablume, 2002.

DRESSELHAUS, M.S; Carbon Nanotube. **Carbon**, v. 33, n. 7, p. 871-872, 1995.

EL-HENDAWY, A. -N. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 180, n. 3, p. 209221, 2001.

FÁBIO R. P. ROCHA; LEONARDO S. G. TEIXEIRA. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. *Quím. Nova* vol.27 no.5 São Paulo Sept./Oct. 2004.

FEROLDI, M. **Armazenamento de biogás purificado (Biometano) na forma adsorvida utilizando carvão ativado**. 44f. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Energia na Agricultura, UNIOESTE.

FEROLDI, M.; NEVES, A. C.; BACH, V. R.; ALVES, H. J. Adsorption technology for the storage of natural gas and biomethane from biogas. **International Journal of Energy Research**, v. 40, n. 14, p. 1890-1900, 2016.

FERRARI, A. C.; Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**. v. 143, p. 47-57, 2007.

FROUDAKIS, G. E.; Hydrogen storage in nanotubes & nanostructures. **Materials Today**. v. 14, p. 324-328, 2011.

GADIPELLI, S.; GUO, Z. X. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation. **Progress in Materials Science**, v. 69, p. 1-60, 2015.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity; **Academic Press**; London, p. 41, 1982.

GUO, Z.; ZHU, G.; GAO, B.; ZHANG, D.; TIAN, G.; CHEN, Y.; ZHANG, W.; QIU, S. Adsorption of vitamin B12 on ordered mesoporous carbons coated with PMMA. **Carbon**, 43, 2344-2351 (2005).

HO, T. M.; HOWES, T.; BHANDARI, B. R. Encapsulation of gases in powder solid matrices and their applications: **A review. Powder Technology**, v. 259, p. 87108, 2014.

HUANG, J. HRTEM and EELS studies of defects structure and amorphous-like graphite induced by ball-milling. **Acta Materialia**, 47(6), 1801–1808. doi:10.1016/s1359-6454(99)00067-1(1999).

IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**, v. 354, p.56-58, 1991.

IONASHIRO, M. G. Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimétrica exploratória diferencial. São Paulo: GIZ editorial, 2004.

IOVANE, P.; NANNA, F.; DING, Y.; BIKSON, B.; MOLINO, A. Experimental test with polymeric membrane for the biogas purification from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S. **Fuel**, v. 135, p. 352-358, 2014.

JANKOVSKÝ, O.; HRDLIČKOVÁ KUČKOVÁ, Š.; PUMERA, M.; ŠIMEK, P.; SEDMIDUBSKÝ, D.; SOFER, Z. Carbon fragments are ripped off from graphite oxide sheets during their thermal reduction. **New J. Chem.**, v. 38, p. 5700–5705, 2014

JOO, S.H.; JUN, S.; RYOO, R. Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieves CMK-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, 44, (2001) 153-158.

JUNG, S. -H.; KIM, J. -S. Production of biochars by intermediate pyrolysis and activated carbons from oak by three activation methods using CO<sub>2</sub>. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 116-122, 2014.

KAKAEE, A. -H.; PAYKANI, A.; GHAJA, M. The influence of fuel composition on the combustion and emission characteristics of natural gas fueled engines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 64-78, 2014.

KAO, C. Y.; CHIU, S. Y.; HUANG, T. T.; DAI, L.; WANG, G. H.; TSENG, C. P. A mutant strain of microalga *Chlorella* sp. for the carbon dioxide capture from biogas. **Biomass and Bioenergy**, v. 36, p. 132-140, 2012.

KAUCZ, A. P. **Síntese e caracterização de nanopartículas metálicas e nanotubos de carbono ancorados em superfície de sílica com potencial utilização em sensores baseados em fibras ópticas**. 99f. (Tese de Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2017.

KAZMIERCZAK-RAZNA, J.; NOWICKI, P.; PIETRZAK, R.; The use of microwave radiation for obtaining activated carbons enriched in nitrogen. **Powder Technology**, v. 273, p. 71-75, 2015.

KHAN, J. H.; LIN, YOUNG, C. B.; MATSAGAR, K. C. M.; WU, W.; DHEPE, P. L.; ISLAM, M. T.; RAHMAN, M.; SHRESTHA, L. K.; ALSHEHRI, S. M.; AHAMAD, T.; SALUNKHE, R. R.; KUMAR, N. A.; MARTIN, D. J.; YAMAUCHI, Y.; HOSSAIN, M. S. A. High surface area nanoporous carbon derived from Bangladeshi jute. **Materials Chemistry and Physics**. (2018), DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.05.082.

KNOX, J.H.; KAUR, B.; MILLWARD, G.R. Structure and Performance of Porous Graphitic Carbon in Liquid-Chromatography. **Journal of Chromatography**, 352, (1986) 3-25.

KRISHNAMOORTHY, K.; VEERAPANDIAN, M.; YUN, K.; KIM, S. J.; **Carbon** 2013, 53, 38.

KROTO, H. W; HEATH, J. R; O'BRIEN, S. C; CURL, R. F; SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p162-163, 1985.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; RYOO, R.; JOO, S.H. Characterization of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized Using MCM-48 Silicas as *Templates*. **Journal of Physical Chemistry B**, 104, (2000) 7960–7968.

KUMAR, S.; KWON, H. -T.; CHOI, K. -H.; LIM, W.; CHO, J. H.; TAK, K.; MOON, I. LNG: An eco-friendly cryogenic fuel for sustainable development. **Applied Energy**, v. 88, p. 4264-4273, 2011.

LAGINHAS, C.; NABAIS, J. M. V.; TITIRICI, MM. Activated carbons with high nitrogen content by a combination of hydrothermal carbonization with activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 125-132, 2016.

LEE, J.; KIM, J.; HYEON, T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. **Advanced Materials**, 18, 16 (2006) 2073-2094.

LI, J. L., PENG, Q. S., BAI, G. Z., & JIANG, W. (2005). Carbon scrolls produced by high energy ball milling of graphite. **Carbon**, 43(13), 2830–2833. doi:10.1016/j.carbon.2005.06.007.

LI, W., ZHANG, H., WANG, C., ZHANG, Y., XU, L., ZHU, K., XIE, S., Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor. **Applied Physics Letters**, v. 70, p.2684-2686, 1997.

LI, Y.; WANG, L.; GAO, B.; LI, X.; CAI, Q.; LI, Q. PENG, X.; HUO, K. CHU, P. K.; Hierarchical Porous Carbon Materials Derived from Self-Template Bamboo Leaves for Lithium–Sulfur Batteries. **Electrochimica Acta**. DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.electacta.2017.01.166>.

LI, Z. Q., LU, C. J., XIA, Z. P., ZHOU, Y., & LUO, Z. (2007). X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. **Carbon**, 45(8), 1686–1695. doi:10.1016/j.carbon.2007.03.038.

LIMA, L. H. F.; **Síntese e Caracterização de Compósitos de Nanotubos de Carbono e Nanopartículas de Prata e sua Aplicação como Substrato SERS**. 106 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2013.

LIN, W. C.; CHEN, Y. P.; TSENG, C. -P. Pilot-scale chemical–biological system for efficient H<sub>2</sub>S removal from biogas. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 283291, 2014.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; ALCAÑIZ-MONGE, J.; CASA-LILLO, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials. **Fuel**, v. 81, p. 1777-1803, 2002.

LUCENA, S.M.P., PAIVA, C.A.S., SILVINO, P.F.G., AZEVEDO, D.C.S., CAVALCANTE, C.L.: The effect of heterogeneity in the randomly etched graphite model for carbon pore size characterization. **Carbon** 48, 2554–2565 (2010).

REBELO, M. M., L. D. NASCIMENTO, J. A. M. CORRÊA. Sílica gel obtida de escória de alto forno: Marabá, Pará. **Cerâmica**, 61 (2015) p. 359-366.

M. SOUZA, A. JORIO, C. FANTINI, B. R. A. NEVES, M. A. PIMENTA, R. SAITO, A. ISMACH, E. JOSELEVICH, V. W. BRAR, G. G. SAMSONIDZE, G. DRESSELHAUS, M. S. DRESSELHAUS, Single-anddouble-resonance Raman G-band processes in carbonnanotubes, **Phys. Rev. B**. 69 (2004) 241403.

M. TOMKIEWICZ, **The Electrochemical Society**, Pennington, NJ 1996

MA, S.; SUN, D.; SIMMONS, J. M.; COLLIER, C. D.; YUAN, D.; ZHOU, H. -C. Metal-Organic Framework from an Anthracene Derivative Containing Nanoscopic Cages Exhibiting High Methane Uptake. **Journal of The American Chemical Society**, v. 130, p. 1012-1016, 2008.

MADEIRA, A. C. dá F. **Avaliação da tecnologia de adsorção “PSA” para remoção de nitrogênio do gás natural**. 99p. 2008. (Dissertação de Mestrado), Programa de Pós-graduação em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 2008.

MALARD, L.M.; PIMENTA, M.A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v. 473, p. 51-87, 2009.

MARCO-LOZAR, J. P.; KUNOWSKY, M.; CARRUTHERS, J. D.; LINARESSOLANO, A. Gas storage scale-up at room temperature on high density carbon materials. **Carbon**, v. 76, p. 123-132, 2014.

MENON, V. C.; KOMARNENI, S. Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage: A Review. **Journal of Porous Materials**, v. 5, p. 43-58, 1998.

MINATTI, J. L. **Desenvolvimento de cerâmicas de mulita a partir de alumina, ácido silício e Aerosil**. 2009. p166. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Garatinguetá. Disponível em: <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp108481.pdf> Acesso em: 29 abr. 2017.

MONTANARI, T.; FINOCCHIO, E.; SALVATORE, E.; GARUTI, G.; GIORDANO, A.; PISTARINO, C.; BUSCA, G. CO<sub>2</sub> separation and landfill biogas upgrading: A comparison of 4A and 13X zeolite adsorbents. **Energy**, v. 36, p. 314-319, 2011.

MURPHY, J. D.; BROWNE, J.; ALLEN, E.; GALLAGHER, C. The resource of biomethane, produced via biological, thermal and electrical routes, as a transport biofuel. **Renewable Energy**, v. 55, p. 474-479, 2013.

FIRAS N.R.; H.B. MAT; Z. ZAKARIA, On-board adsorptive natural gas storage: hindrances for commercial applications, **Clean Technol. Transport**. (2001) 179.

NIWASE, K., TANAKA, T., KAKIMOTO, Y., ISHIHARA, K. N., & SHINGU, P. H. Raman Spectra of Graphite and Diamond Mechanically Milled with Agate or

Stainless Steel Ball-Mill. **Materials Transactions, JIM**, 36(2), 282–288. doi:10.2320/matertrans1989.36.282. (1995).

ODUMUGBO, C. A. Natural gas utilization in Nigeria: Challenges and opportunities. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 2, p. 310316, 2010.

OKUDOH, V.; TROIS, C.; WORKNEH, T.; SCHIMIDT, S. The potential of cassava biomass and applicable technologies for sustainable biogas production in South Africa: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 1035-1052, 2014.

HUONG, P. V., R. CAVAGNAT, P. M. AJAYAN, O. Stephan, Temperature-dependent vibrational spectra of carbon nanotubes, **Phys. Rev. B**. 51 (1995) 10048-10051.

PAREDES, J. I., S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents, **Langmuir**, 2008, 24, 10560.

PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D.; **Langmuir** 2008, 24, 10560.

PATRICK, J. W. in **Porosity in Carbons: Characterization and Applications**, Edward Arnold, London, UK 1995.

PERA-TITUS, M. Porous Inorganic Membranes for CO<sub>2</sub> Capture: Present and Prospects. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 2, p. 1413-1492, 2014.

PERKAMPUS, H. H.; UV-VIS Spectroscopy and its Applications, **Springer-Verlag**: Berlin, 1992.

PERRIN, A.; CELZARD, A.; MARÊCHÉ, J. F.; FURDIN, G. Improved methane storage capacities by sorption on wet active carbons. **Carbon**, v. 42, n. 7, p. 1249-1256, 2004.

PIMENTA, M.A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; CANÇADO, L.G.; JORIO, A.; SAITO, R.; Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Phys. Chem**, v. 9, 1276–1291, 2007.

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

PORPATHAM, E.; RAMESH, A.; NAGALINGAM, B. Investigation on the effect of concentration of methane in biogas when used as a fuel for a spark ignition engine. **Fuel**, v. 87, p. 1651-1659, 2008.

PRAUCHNER, M. J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas. **Microporous and Mesoporous Material**, v. 109, p. 581-584, 2008.

PUPIER, O.; GOETZ, V.; FISCAL, R. Effect of cycling operations on an adsorbed natural gas storage. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v.44, n. 1, p. 71-79, 2005.

R. SAITO, A. GRUNEIS, G. G. SAMSONIDZE, V. W. BRAR, G. DRESSELHAUS, M. S. DRESSELHAUS, A. JORIO, L. G. CANCADO, C. FANTINI, M. A. PIMENTA, A. G. S. FILHO, Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes, **New J. Phys.** 5 (2003) 157.

RAMÍREZ, M.; FERNÁNDEZ, M.; GRANADA, C.; LE BORGNE, S.; GÓMEZ, J. M.; CANTERO, D. Biofiltration of reduced sulphur compounds and community analysis of sulphur-oxidizing bacteria. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 5, p. 4047-4053, 2011.

RAMOS, I.; PÉREZ, R.; FDZ-POLANDO, M. Microaerobic desulphurisation unit: A new biological system for the removal of H<sub>2</sub>S from biogas. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 633-640, 2013.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids – **Principles, Methodology and Applications**. Marseille: Academic Press, 1999. 467p.

RYOO, R.; JOO, S.H.; JUN, S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via *template*-mediated structural transformation. **Journal of Physical Chemistry B**, 103, 37 (1999) 7743-7746.

RYOO, R.; JOO, S.H.; Kruk, M.; JARONIEC, M. Ordered mesoporous carbons. **Advanced Materials**, 13, 9 (2001) 677-681.

SAHOO P K, PRAJWAL B P, DASETTY S K. Influence of exhaust gas heating and L / D, ratios on the discharge efficiencies for an activated carbon natural gas storage system [J]. **Appli. Energy** 119 (2014) 190–203.

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

SAKINTUNA, B.; YURUM, Y. *Templated porous carbons: A review article*. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 44, 9 (2005) 2893-2902.

SANTOS, J. C.; GURGEL, J. M.; MARCONDE, F. Analysis of a new methodology applied to the desorption of natural gas in activated carbon vessels. **Applied Thermal Engineering**, v. 73, v. 1, p. 931-939, 2014.

SHEN J, SULKOWSKI J, BECKNER M. Effects of textural and surface characteristics of metal-organic frameworks on the methane adsorption for natural gas vehicular application [J]. **Micropor. Mesopor. Mater** 212 (2015) 80-90.

SILVA, D. A. L.; DELAI, I.; MONTES, M. L. D.; OMETTO, A. R. Life cycle assessment of the sugarcane bagasse electricity generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 532-547, 2014.

SONG, L.; W. MA, Y. REN, W. ZHOU, S. XIE, P. TAN, L. SUN, Temperature dependence of Raman spectra in single-walled carbon nanotube rings, **Appl. Phys. Lett.** 92,121905.(2008).

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S.; **Carbon**, 45, 1558. 2007.

SUN, B.; KAYAL, S.; CHAKRABORTY, A. Study of HKUST (Copper benzene<sub>1,3,5</sub>-tricarboxylate, Cu-BTC MOF)-1 metal organic frameworks for CH<sub>4</sub> adsorption: An experimental Investigation with GCMC (grand canonical Montecarlo) simulation. **Energy**, v. 76, p. 419-427, 2014.

SZABÓ, T.; BERKESI, O.; FORGÓ, P.; JOSEPOVITS, K.; SANAKIS, Y.; PETRIDIS, D.; DÉKÁNY, I.; **Chem. Mater.** p18, 2740.2006.

T. KYOTANI. Proc. Symp. on Electrochemical Capacitors (Eds: F. M. Denlick). **Carbon**, 2000.

TAGLIABUE, M.; BELLUSSI, G.; BROCCIA, P.; CARATI, A.; MILLINI, R.; POLLESEL, P.; RIZZO, C. High pressure hydrogen sulphide adsorption on silica–aluminas. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 398-403, 2012.

THOMMES, M., & CYCHOSZ, K. A. (2014). Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. **Adsorption**, 20(2-3), 233–250. doi:10.1007/s10450-014-9606-z.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZREINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051-1069, 2015

TONGPRAWHAN, W.; SRINUANPAN, S.; CHEIRSILP, B. Biocapture of CO<sub>2</sub> from biogas by oleaginous microalgae for improving methane content and simultaneously producing lipid. **Bioresource Technology**, v. 170, p. 90-99, 2014.

TUINIER, M. J.; VAN SINT ANNALAND, M. Biogas purification using cryogenic packed-bed technology. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 5552-5558, 2012.

TURNER, A.R., QUIRKE, N.A.: Grand canonical Monte Carlo study of adsorption on graphitic surfaces with defects. **Carbon** 36, 1439–1446 (1998).

TUROV, V. V.; TUROVA, A. A.; GONCHARUK, E. V.; GUN'KO, V. M. Adsorption of methane with the presence of water on oxide, polymer and carbon adsorbents studied using <sup>1</sup>H NMR spectroscopy at low temperatures. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p. 3310-3317, 2008.

TYNELL, Å.; BÖRJESSON, G.; PERSSON, M. Microbial growth on pall rings: A problem when upgrading biogas with the water-wash absorption technique. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 141, n. 2-3, p. 299-319, 2007.

VAN der VOORT, P.; VERCAEMST, C.; SCHAUBROECK, D.; VERPOORT, F. ORDERED. Mesoporous materials at the beginning of the third millennium: new strategies to create hybrid and nonsiliceous variants. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 10, 3 (2008) 347-360.

VIDANO, R. P.; FISCHBACHL, D. B.; WILLIS, L. J.; LOEHR, T. M.; Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. **Solid State Communications**, Vol. 39, pp.341-344. 1981. Wiley & Sons, New York 1987.

X.D. YANG, Q.R. ZHENG, A.Z. GU, X.S. LU, Experimental studies of the performance of adsorbed natural gas storage system during discharge, *Appl. Thermal Eng.* 25 (2005) 591–601.

SÁEZ A, TOLEDO M. Thermal effect of the adsorption heat on an adsorbed natural gas storage and transportation systems [J]. **Appli. Therm. Eng** 29 (2009) 2617–2623.

XIAO, Y.; YUAN, H.; PANG, Y.; CHEN, S.; ZHU, B, ZOU, D.; MA, J.; YU, L.; LI, X. CO<sub>2</sub> Removal from Biogas by Water Washing System. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2014, DOI: 10.1016 / j.cjche.2014.06.001.

Y. WANG, D. C. ALSMEYER, R. L. McCREERY, Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra, **Chem. Mater.** 2 (1990) 557-563.

YAPING, Z.; MIAO, D.; LI, Z.; YAN, S.; WEI, S. Storage of methane on wet activated carbon: influence of pore size distribution. **Carbon**, v. 42, p. 1855-1858, 2004.

YUAN, W. X.; BANDOSZ, T. J. Removal of hydrogen sulphide from biogas on sludge derived adsorbents. **Fuel**, v. 86, n. 17-18, p. 2736-2746, 2007.

ZABANIOTOU, A.; KANTARELIS, E.; SKOULOU, V.; CHATZIAVGOUSYTIS, T. Bioenergy production for CO<sub>2</sub>-mitigation and rural development via valorisation of low value crop residues and their upgrade into energy carriers: a challenge for sunflower and soya residues. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 619-623, 2010.

ZECCHINA, A.; BORDIGA, S.; VITILLO, J. G.; RICCHIARDI, G.; LAMBERTI, C.; SPOTO, G.; BJOERGEN, M.; LILLERUD, K. P.; **J. Am. Chem. Soc.** v. 127, 361-6366; 2005.

ZHENG, Q. R.; ZHU, Z. W.; WANG, X. H. Experimental studies of storage by adsorption of domestically used natural gas on activated carbon. **Applied Thermal Engineering**, v. 77, p. 134-141, 2015.

ZÜTTEL, A.; REMHOF, A.; BORGSCHULTE, A.; FRIEDRICH, O.; Hydrogen: the future energy carrier. **Phil. Trans. R. Soc. A**. v. 368, p. 3329–3342, 2010.

WELHAM, N., BERBENNI, V., & CHAPMAN, P.. Effect of extended ball milling on graphite. **Journal of Alloys and Compounds**, 349(1-2), 255–263. doi:10.1016/s0925-8388(02)00880-0 (2003).