

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Vanessa Zanon Baldissarelli

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CH₄ E DA MISTURA CH₄/CO₂
POR PLASMA TÉRMICO DE ARGÔNIO: IDENTIFICAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS**

Florianópolis
2012

Vanessa Zanon Baldissarelli

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CH₄ E DA MISTURA CH₄/CO₂
POR PLASMA TÉRMICO DE ARGÔNIO: IDENTIFICAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Orientador:

Prof. Dr. Nito A. Debacher

Co-orientador:

Prof. Dr. Ivan G. de Souza

Florianópolis
2012

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Baldissarelli, Vanessa Zanon

Estudo da degradação do CH₄ e da mistura CH₄/CO₂ por plasma térmico de argônio: identificação e caracterização dos produtos obtidos [tese] / Vanessa Zanon Baldissarelli ; orientador, Nito Angelo Debacher ; co-orientador, Ivan Gonçalves de Souza. - Florianópolis, SC, 2012.

173 p. ; 21cm

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Plasma térmico. 3. Metano. 4. Dióxido de carbono. 5. Pirólise. I. Debacher, Nito Angelo. II. Souza, Ivan Gonçalves de. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Vanessa Zanon Baldissarelli

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CH₄ E DA MISTURA CH₄/CO₂ POR PLASMA TÉRMICO DE ARGÔNIO: IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de
"Doutor" e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-
Graduação em Química.

Florianópolis, 24 de agosto de 2012.



Prof. Almir Spinelli, Dr.
Coordenador do Curso

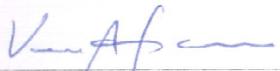
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Nito A. Debacher,
Orientador
DQ-UFSC



Prof. Dr. Clederson Paduani,
FSC-UFSC



Prof.ª Dr.ª Vera L. F. Bascuñan
DQ-UFSC



Prof. Dr. Clodoaldo Machado
IFSC-Jaraguá do Sul



Prof.ª Dr.ª Anelise L. V. Cubas
Enq-UNISUL



Prof. Dr. Giovanni F. Caramori,
DQ-UFSC

DQ-UFSC
Prof. Dr. Vera L. F. Bascuñan

DQ-UFSC
Prof. Dr. Giovanni F. Caramori

**Aos meus pais,
Osmar e Sueli Baldissarelli, por toda
compreensão, apoio, carinho e confiança
em mim depositados.**

AGRADECIMENTOS

A Deus e aos meus anjos da guarda.

Aos meus pais Osmar e Sueli, simplesmente por tudo...

Ao Professor Nito Angelo Debacher pela orientação do trabalho.

Aos membros da banca examinadora pela disposição. Em especial ao relator, Clodoaldo Machado por quem tenho infinita admiração.

Aos meus amigos e colegas dos laboratórios 214 e 216 em especial ao Luís Otávio com quem eu sempre dividi minhas alegrias, angústias, anseios e por todos os momentos de discussão.

Aos meus eternos amigos do Departamento de Química da UFSC pelos momentos de descontração.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade de realização desse trabalho, ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Instituto Carbono Brasil pelo suporte em materiais de laboratório.

**“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que
ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”
(Arthur Schopenhauer)**

RESUMO

Muitos dos problemas ambientais são consequência direta da intervenção humana nos diferentes ecossistemas da Terra. Devido ao aumento da atividade industrial, a liberação de gases tornou-se um problema ambiental grave, sendo clara a necessidade de buscar alternativas para promover a redução desses gases na atmosfera e também desenvolver processos capazes de produzir materiais estáveis com valor agregado. Entre todos os gases, o CH_4 e o CO_2 merecem atenção especial, isso porque contribuem para o efeito estufa. Nesse contexto, uma alternativa para promover a redução de gases como o CH_4 e o CO_2 na atmosfera e obter materiais que apresentam aplicação comercial é a pirólise por plasma térmico, sendo que os principais produtos de interesse obtidos nas reações induzidas por plasma são: hidrogênio, diferentes formas alotrópicas do carbono e gás de síntese. Pensando nisso, o foco desse trabalho foi aplicar o plasma térmico de argônio para promover a pirólise do CH_4 e da mistura CH_4/CO_2 . A tocha de plasma usada para a ionização do argônio foi de arco elétrico não transferido com fonte elétrica de corrente contínua (CC). Os produtos gasosos foram identificados e quantificados através de CG e o produto sólido foi caracterizado através de espectroscopia Raman, MEV, FEG, MET, entalpia de combustão, área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros. Foi estudado o efeito do fluxo dos gases na habilidade de conversão. Os resultados mostraram que a porcentagem de degradação do CH_4 diminuiu com o aumento de CO_2 no sistema, sendo que a conversão média do CH_4 na mistura CH_4/CO_2 foi de 82,7 %. A porcentagem de degradação do CO_2 também diminuiu com o aumento de CO_2 no sistema mantendo fixa a vazão de metano. O principal produto obtido na conversão do CH_4 e CO_2 por plasma térmico foi o gás de síntese ($\text{H}_2 + \text{CO}$), com rendimento máximo de 72,2 % e 59,1 % de CO e H_2 respectivamente. Na reforma do CH_4 por plasma térmico, sem a presença do CO_2 no sistema, os resultados mostraram que a conversão do metano aumentou com o aumento da vazão de metano no sistema, chegando ao valor máximo de 98,4 % para a vazão de 5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. O principal produto gasoso formado na reforma do metano foi o H_2 , que apresentou rendimento máximo de 98,7 %. Além de H_2 e CO , foram identificados também: C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_4H_6 e C_6^+ . O produto sólido da reação foi caracterizado como sendo negro de carbono (*carbon black*) quando a reação foi realizada sem a presença de catalisador no sistema e nanotubos de carbono foram formados na presença de catalisadores. A

análise de MET do negro de carbono mostrou a formação de agregados bem ramificados, com muitos espaços abertos, sendo esperadas deste modo, boas propriedades adsorventes. Para os estudos de adsorção, o negro de carbono foi ativado quimicamente com KOH e fisicamente com CO₂, sendo que o potencial adsorvente do negro de carbono foi testado na remoção do corante Reativo Preto 5 em solução mostrando uma boa capacidade adsorvente. Na investigação das propriedades superficiais da amostra, o negro de carbono sem ativação apresentou $S_{BET} = 66 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto as amostras de negro de carbono ativadas com KOH e KOH/CO₂ apresentaram $S_{BET} = 122 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $S_{BET} = 480 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente. Esses resultados mostraram que os processos de ativação foram favoráveis ao aumento da área específica do negro de carbono. Na análise da porosidade dos materiais, o negro de carbono sem ativação e ativado com KOH foram caracterizados como sendo materiais macroporosos, enquanto a amostra ativada com KOH/CO₂ é mesoporosa. Nos estudos de pirólise realizados na presença dos catalisadores 10Ni/Al₂O₃, 10Ni/5Ce e 5Ni/Al₂O₃ foram obtidos nanotubos de carbono, sendo confirmados por espectroscopia Raman e MET. Na espectroscopia Raman, a relação I_D/I_G para todas as amostras indicou a presença de nanotubos de carbono impuros ou com defeitos, sendo que a amostra obtida com 5Ni/Al₂O₃ apresentou o menor valor para a relação I_D/I_G o que indica que essa amostra é a que apresenta nanotubos de carbono mais puros.

Palavras-chave: Metano, dióxido de carbono, plasma térmico, pirólise, hidrogênio, gás de síntese, negro de carbono, nanotubos de carbono.

ABSTRACT

Environmental problems are a direct result of human intervention in the different ecosystems around the globe. Due to increased industrial activity, the release of gases has become a serious environmental problem and there is a clear need to seek alternatives to promote the reduction of greenhouse gases in the atmosphere and also to develop processes capable of producing stable materials with added value. Of all the gases, CH₄ and CO₂ deserve special attention because they contribute to the greenhouse effect. In this context, one alternative to promote the reduction of such greenhouse gases in the atmosphere and obtain materials that have commercial application is thermal plasma pyrolysis, and the main products of interest obtained in the plasma-induced reactions are: hydrogen, different allotropic forms of carbon, and syngas. In this context, the focus of this research was to apply the thermal plasma of argon to promote the pyrolysis of CH₄ and a CH₄/CO₂ mixture. The plasma torch used for the ionization of the argon arc was the non-transferred electric arc with a direct current (DC) power source. The gaseous products were identified and quantified by GC and the solid product was characterized by Raman spectroscopy, SEM, FEG, TEM, enthalpy of combustion, specific area, pore volume and average pore diameter. The effect of the gas flow and conversion ability were investigated. The results showed that the degradation of CH₄ decreased with increased CO₂ in the system, and the average conversion of CH₄ in the CH₄/CO₂ mixture was 82.7%. The degradation percentage of CO₂ also decreased with increased CO₂ in the fixed system while maintaining the flow of methane. The main product in the conversion of CH₄ and CO₂ by thermal plasma was the synthesis gas (CO + H₂), with maximum yields of 72.2% and 59.1% CO and H₂, respectively. In the reforming of CH₄ by thermal plasma, without the presence of CO₂ in the system, the results showed that the conversion of methane increased with increasing flow of methane in the system, reaching a maximum value of 98.4%. The main gaseous product formed in the methane reforming was H₂, which showed a maximum yield of 98.7%. In addition to CO and H₂, the following were also identified: C₂H₂, C₂H₄, C₃H₄, C₄H₆ and C₆⁺. The solid product of the reaction was characterized as carbon black when the reaction was performed without the presence of a catalyst system and carbon nanotubes were formed in the presence of catalysts. TEM analysis of the carbon black showed the formation of aggregates and branching, with many open spaces expected, thus providing good adsorbent properties. For adsorption studies, the carbon

black was activated chemically with KOH and physically with CO₂, and the black carbon showed a high capacity as an adsorbent when tested in the removal of Reactive Black 5 dye in solution. In the investigation of the surface properties of the sample, the carbon black showed no activation ($S_{BET} = 66 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) while the carbon black samples activated with KOH and KOH/CO₂ gave values of $S_{BET} = 122 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $S_{BET} = 480 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectively. These results show that the activation processes favored an increase in the specific area of carbon black. In the analysis of porous materials, the carbon black samples which were non-activated and activated with KOH were characterized as macroporous materials, while the sample activated with CO₂ was mesoporous. Carbon nanotubes were obtained in the studies conducted in the presence of 10Ni/Al₂O₃, 10Ni/5Ce and 5Ni/Al₂O₃ catalysts, as confirmed by Raman spectroscopy and TEM. In the Raman spectroscopy, the I_D/I_G ratio for all samples indicated the presence of carbon nanotubes with defects or impurities, and the sample obtained with 5Ni/Al₂O₃ had the lowest value for the I_D/I_G ratio indicating that the carbon nanotubes of this sample had higher purity than that of the other samples.

Keywords: Methane, carbon dioxide, thermal plasma, pyrolysis, hydrogen, syngas, carbon black, carbon nanotubes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Curvas de Paschen para alguns gases.....	33
Figura 2	Temperatura dos elétrons no plasma térmico e frio....	34
Figura 3	Esquema de uma tocha de arco não transferido.....	37
Figura 4	Composição no equilíbrio termodinâmico para uma mistura de metano e argônio no plasma térmico.....	41
Figura 5	Dependência da entalpia com a razão molar Ar:CH ₄ : (a) Ar:CH ₄ = 1:1 (b) Ar:CH ₄ = 2:1.....	42
Figura 6	Produtos da reação de decomposição do metano em estudo simulado (a): principais produtos da reação (b) outras espécies produzidas.....	43
Figura 7	Representação da estrutura de camadas da grafite.....	45
Figura 8	Diferenças estruturais do negro de carbono (a) baixa estrutura (baixo volume, DBP), pequeno N _p (28), morfologia compacta; (b) elevada estrutura (alto volume, DBP), pequeno N _p (28), morfologia aberta; (c) elevada estrutura (alto volume, DBP), elevado N _p (84), morfologia intermediária.....	48
Figura 9	Fulerenos: (a) O C ₇₀ (b) esquema da molécula do C ₆₀ mostrando que os átomos de carbono ocupam os 60 vértices (c) ligações simples (vermelho) e dupla (amarelo) na molécula do C ₆₀	52
Figura 10	Nanotubos de carbono: (a) parede simples (SWCNTs) (b) paredes múltiplas (MWCNTs).....	55
Figura 11	Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafeno.....	56
Figura 12	Conformação de nanotubos de carbono (a) armchair (b) zig-zag (c) chiral.....	57
Figura 13	Fluxograma da parte experimental do trabalho.....	77
Figura 14	Sistema de reforma por plasma térmico: cilindros de gases: (Ar) argônio, (CO ₂) dióxido de carbono e (CH ₄) metano, (R) rotâmetros, (M) misturador de gases, (P) tocha de plasma, (F) fonte CC, (C) câmara de plasma ou reator, (G) disco de grafite, (S) saída dos gases provenientes da pirólise.....	78
Figura 15	Tocha de plasma CC de arco não transferido.....	79
Figura 16	Tocha de plasma CC e jato de plasma de argônio.....	80
Figura 17	Reator ou câmara de pirólise.....	81
Figura 18	Ampola utilizada na coleta dos gases.....	82

Figura 19	Cromatógrafo Varian 450-GC.....	83
Figura 20	Programação da rampa de aquecimento das colunas do cromatógrafo Varian 450-GC.....	88
Figura 21	Esquema de um calorímetro.....	91
Figura 22	Desenho esquemático do forno termoprogramado.....	93
Figura 23	Agitador utilizado nos experimentos de adsorção.....	96
Figura 24	Fluxograma dos testes de adsorção.....	97
Figura 25	Variação da absorvância em função da concentração.....	98
Figura 26	Perfil cromatográfico do branco (Vazões: Ar = 20 L.min ⁻¹ ; CH ₄ = 3 L.min ⁻¹ e CO ₂ = 5 L.min ⁻¹)	100
Figura 27	Conversão do CH ₄ na mistura CH ₄ /CO ₂ (Vazão do Ar = 20 L.min ⁻¹ - Potência da tocha = 6,7 kW).....	102
Figura 28	Conversão do CO ₂ na mistura CH ₄ /CO ₂ (Vazão do Ar = 20 L.min ⁻¹ ; Potência da tocha = 6,7 kW).....	104
Figura 29	Perfil cromatográfico da amostra Ar = 20 L.min ⁻¹ ; CH ₄ = 3 L.min ⁻¹ e CO ₂ = 5 L.min ⁻¹ – Potência da tocha = 6,7 kW.....	105
Figura 30	Seletividade do CO e do H ₂	106
Figura 31	Razão molar H ₂ :CO.....	107
Figura 32	Perfil cromatográfico do branco Ar = 20 L.min ⁻¹ e CH ₄ = 10 L.min ⁻¹	114
Figura 33	Perfil cromatográfico da amostra Ar = 20 L.min ⁻¹ e CH ₄ = 10 L.min ⁻¹ – Potência da tocha = 6,7 kW.....	115
Figura 34	Porcentagem de conversão do metano na pirólise por plasma térmico: Ar = 20 L.min ⁻¹ – Potência da tocha = 6,7 kW.....	116
Figura 35	Entalpia da reação de decomposição do metano em função da temperatura.....	117
Figura 36	Rendimento de H ₂ obtido nos experimentos de pirólise do metano por plasma térmico.....	118
Figura 37	Diagrama de equilíbrio simplificado para 1 mol de metano.....	119
Figura 38	Espectro Raman da amostra de negro de carbono obtida através da pirólise do metano por plasma térmico.....	122
Figura 39	MEV da amostra de negro de carbono obtida através da pirólise do metano por plasma térmico.....	124
Figura 40	FEG da amostra de negro de carbono obtida através da pirólise do metano por plasma térmico.....	125
Figura 41	MET da amostra de negro de carbono obtida através da pirólise do metano por plasma térmico.....	126

Figura 42	MEV-EDS da amostra de negro de carbono obtida através da pirólise do metano por plasma térmico.....	127
Figura 43	Isoterma de adsorção/dessorção do negro de carbono sem ativação.....	128
Figura 44	Curva de distribuição de diâmetro de poros baseado no método BJH para o negro de carbono sem ativação.....	129
Figura 45	Isoterma de adsorção/dessorção do negro de carbono ativado com KOH a 500 °C.....	130
Figura 46	Curva de distribuição de diâmetro de poros baseado no método BJH para o negro de carbono ativado com KOH a 500 °C.....	130
Figura 47	Isoterma de adsorção/dessorção do negro de carbono ativado com KOH/CO ₂ a 500 °C.....	131
Figura 48	Curva de distribuição de diâmetro de poros baseado no método BJH para o negro de carbono ativado com KOH/CO ₂ a 500 °C.....	131
Figura 49	Hidrofilicidade do negro de carbono: (a) sem ativação (b) ativado com KOH a 500 °C.....	135
Figura 50	Exemplo de espectro Raman de uma amostra de nanotubos de carbono.....	137
Figura 51	Espectros Raman das amostras de nanotubos de carbono obtidas com diferentes catalisadores.....	138
Figura 52	Imagens de MET após as reações realizadas na presença do catalisador 10Ni/Al ₂ O ₃	140
Figura 53	Imagens de MET após as reações realizadas na presença do catalisador 10Ni/5Ce.....	141
Figura 54	Imagens de MET após as reações realizadas na presença do catalisador 5Ni/Al ₂ O ₃	142
Figura 55	Espectros de UV-vis do corante Reativo Preto 5 coletados a cada intervalo de tempo durante o processo de adsorção.....	144
Figura 56	Quantidade de corante adsorvida versus tempo 25°C para a concentração inicial C ₀ = 2,00 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ ..	145
Figura 57	Ajuste dos dados ao modelo de pseudosegunda ordem.....	147
Figura 58	Isoterma de adsorção para a adsorção do corante reativo preto 5 sobre negro de carbono ativado a 25 °C.....	148
Figura 59	Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção segundo o modelo de Langmuir (r ² = 0,983).....	149

Figura 60 Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção segundo o modelo de Freundlich ($r^2 = 0,412$)..... 149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Vazão dos gases utilizadas nos experimentos de pirólise.....	82
Tabela 2	Especificação dos detectores do cromatógrafo Varian 450-GC.....	83
Tabela 3	Especificação das colunas de separação do cromatógrafo Varian 450-GC.....	84
Tabela 4	Gases analisados no canal 1 do cromatógrafo Varian 450-GC	85
Tabela 5	Gases analisados no canal 2 do cromatógrafo Varian 450-GC.....	85
Tabela 6	Gases analisados no canal 3 do cromatógrafo Varian 450-CG.....	86
Tabela 7	Parâmetros referentes à mistura padrão de gases usada na calibração externa do cromatógrafo.....	101
Tabela 8	Porcentagem de conversão do CH ₄ na mistura CH ₄ /CO ₂ (Vazão do Ar = 20 L.min ⁻¹ ; Potência da tocha = 6,7 kW).....	102
Tabela 9	Porcentagem de degradação do CO ₂ na mistura CH ₄ /CO ₂ (Vazão do Ar = 20 L.min ⁻¹ ; Potência da tocha = 6,7 kW).....	103
Tabela 10	Porcentagem de conversão da mistura CH ₄ /CO ₂ , razão molar e seletividade do CO e H ₂	108
Tabela 11	Comparação entre as taxas de conversão e seletividade obtidas nesse trabalho com outras pesquisas.....	109
Tabela 12	Seletividade dos subprodutos formados na conversão da mistura CH ₄ /CO ₂	110
Tabela 13	Habilidade de conversão para diferentes tipos de plasma.....	113
Tabela 14	Porcentagem de conversão do metano para diferentes vazões Ar = 20 L.min ⁻¹ – Potência da tocha = 6,7 kW	116
Tabela 15	Seletividade do H ₂ para diferentes vazões de metano.....	119
Tabela 16	Seletividade dos subprodutos formados a partir da pirólise do metano por plasma térmico.....	121
Tabela 17	Área específica, volume de poros e diâmetro médio dos poros para os diferentes tipos de negro de carbono.....	132

Tabela 18	Comparação entre as características do negro de carbono obtido nesse trabalho com a literatura	133
Tabela 19	Resultados da análise dos sítios ácidos e básicos de acordo com o método de Boehm	133
Tabela 20	Comparação entre os resultados de grupos ácidos e básicos obtidos nesse trabalho com a literatura.....	136
Tabela 21	Relação entre as bandas D e G das diferentes amostras de nanotubos de carbono.....	139
Tabela 22	Quantidade de corante adsorvido (q_e) no equilíbrio a 25 °C para diferentes concentrações iniciais (C_0).....	146
Tabela 23	Parâmetros calculados a partir da isoterma de Langmuir a 25°C.....	150
Tabela 24	Comparação da capacidade de adsorção para carvões ativados obtidos a partir de fontes diferentes.....	150

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ETL - Equilíbrio Termodinâmico Local
 T_e - Temperatura dos elétrons
 T_g - Temperatura do gás
CTE - Equilíbrio Termodinâmico Completo
CC - Corrente Contínua
CA - Corrente Alternada
RF - Rádio Frequência
AF - Alta Frequência
UAF - Ultra-Alta Frequência
 $\Delta_r H^\circ$ - Entalpia de decomposição padrão da reação
 $\Delta_f H^\circ$ - Entalpia padrão de formação
IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
Å - Angstroms
DBP - Dibutilftalato
 N_p - Número de partículas por agregado
BET - Brunauer-Emmett-Teller
SWCNT - Single-Walled Carbon Nanotubes
MWCNT - Multi-Walled Carbon Nanotubes
RBM - Radial Breathing Modes (modos de respiração radial)
CVD - Chemical Vapor Deposition
XRD - X-ray diffraction
MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
FEG - Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
pH - Potencial hidrogeniônico
 q_e - Quantidade de soluto na fase sólida no equilíbrio
 C_e - Concentração da fase líquida no equilíbrio
 K_L - Constante de Langmuir
 a_L - Constante de Langmuir
Q - Capacidade máxima de adsorção em uma monocamada
 K_F - Constante de Freundlich
n - Intensidade de adsorção de acordo com a teoria de Freundlich
 K_1 - Constante de velocidade de pseudoprimeira ordem
 \ln - Logaritmo neperiano
 H_i - Velocidade inicial de adsorção
 K_2 - Constante de velocidade da adsorção de pseudosegunda ordem
CG - Cromatografia gasosa
BJH - Barret, Joyer e Halenda

TCD - Thermal Conductivity Detector

FID - Flame Ionization Detector

EDS - Energy Dispersive Spectroscopy

T_R - Tempo de Retenção

S_{BET} - Área Superficial Específica

V_p - Volume de poros

D_{BJH} - Diâmetro médio dos poros

$\Lambda_{m\acute{a}x}$ - Comprimento de onda máximo

C_0 - Concentração inicial do corante

N_m - nanômetros

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1	O Plasma.....	31
2.1.1	Geração do plasma.....	31
2.1.2	Classificação do plasma.....	33
2.1.3	Produção do plasma térmico.....	35
2.1.3.1	Tochas de arco não transferido.....	37
2.1.4	Principais reações químicas para sistemas de plasma Ar-CH ₄ e Ar-CO ₂	38
2.1.4.1	Ionização do argônio no plasma.....	38
2.1.4.2	Sistemas de plasma térmico Ar-CO ₂	39
2.1.4.3	Sistemas de plasma térmico Ar-CH ₄	40
2.1.5	Aplicações do plasma térmico.....	43
2.1.6	Plasma térmico e carbono.....	44
2.2	Grafite.....	45
2.3	Negro de carbono.....	46
2.4	Fulerenos.....	51
2.5	Nanotubos de carbono.....	54
2.5.1	Métodos de obtenção e mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono.....	58
2.6	Caracterização de materiais carbonosos.....	61
2.7	O carbono como adsorvente.....	63
2.8	Processos de adsorção.....	65
2.8.1	Equilíbrio de adsorção.....	66
2.8.1.1	Isoterma de Langmuir.....	67
2.8.1.2	Isoterma de Freundlich.....	68
2.8.2	Estudos cinéticos.....	69
2.8.2.1	Pseudoprimeira ordem.....	69
2.8.2.2	Pseudosegunda ordem.....	70
2.9	O hidrogênio.....	71

3	OBJETIVOS	75
3.1	Objetivo geral.....	75
3.2	Objetivos específicos.....	75
4	METODOLOGIA	77
4.1	Abordagem geral.....	77
4.2	Sistema de plasma: tocha e reator.....	78
4.3	Experimentos de pirólise.....	81
4.4	Análise dos gases.....	82
4.5	Coleta das amostras.....	88
4.6	Caracterização dos produtos sólidos (carbono).	90
4.6.1	Espectroscopia Raman.....	90
4.6.2	Microscopia eletrônica.....	90
4.6.3	Determinação da área superficial específica (BET), volume de poros e diâmetro médio de poros (BJH).....	90
4.6.4	Entalpia padrão de combustão.....	91
4.7	Ativações do negro de carbono.....	92
4.7.1	Ativação química com KOH.....	92
4.7.2	Ativação física com CO ₂	94
4.8	Determinação das características ácido-base do negro de carbono – método de Boehm.....	94
4.8.1	Determinação de grupos básicos.....	94
4.8.2	Determinação de grupos ácidos.....	95
4.9	Experimentos de adsorção.....	95
4.9.1	Análise das amostras.....	97
4.9.1.1	Curva de calibração do corante.....	97
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	99
5.1	Experimentos de pirólise.....	99
5.1.1	Conversão do metano e do dióxido de carbono na mistura CH ₄ /CO ₂	99
5.1.1.1	Produtos gasosos formados.....	105

5.1.1.2	Habilidade de conversão.....	112
5.1.2	Reforma do metano por plasma térmico.....	114
5.1.2.1	Produtos gasosos formados na reforma do metano por plasma térmico.....	118
5.2	Caracterização do carbono sólido produzido na degradação do metano.....	121
5.2.1	Negro de carbono.....	121
5.2.1.1	Espectroscopia Raman.....	121
5.2.1.2	Microscopia eletrônica.....	123
5.2.1.3	Entalpia de combustão.....	127
5.2.1.4	Área específica, volume de poros e diâmetro médio de poro.....	127
5.2.1.5	Titulação de Boehm.....	133
5.2.2	Nanotubos de carbono.....	136
5.2.2.1	Espectroscopia Raman.....	136
5.2.2.2	Microscopia eletrônica.....	139
5.3	Estudos de adsorção.....	143
5.3.1	Cinética do processo de adsorção.....	146
5.3.2	Isotermas de adsorção.....	148
6	CONCLUSÕES.....	153
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	157

1. Introdução

As recentes indicações de aquecimento global do planeta causado principalmente pela emissão de gases de efeito estufa levam a crer que os métodos de produção industrial atuais não são compatíveis com o desenvolvimento sustentável da sociedade. Entre todos os gases que contribuem para o efeito estufa, o CH_4 e o CO_2 merecem atenção especial, isso porque a maior fonte geradora desses gases são os processos industriais. O sucesso na pesquisa e desenvolvimento de uma utilização viável para o CH_4 e CO_2 , significa a realização de dois objetivos: abrandar o acúmulo desses gases na atmosfera e melhorar a utilização das fontes de carbono.

No passado, os paradigmas eram “diluir e dispersar os poluentes nos ambientes naturais. Hoje, devido à necessidade de desenvolver processos capazes de produzir materiais estáveis com valor agregado e tratar os resíduos, buscaram-se novas tecnologias como as relacionadas ao plasma, que é uma alternativa promissora, devido à grande variedade de aplicações possíveis e por ser das menos poluidoras.

Nesse contexto, uma alternativa para promover a redução da presença de gases como o CH_4 e o CO_2 na atmosfera é a pirólise por plasma térmico, sendo que os principais produtos de interesse produzidos nas reações induzidas por plasma são: hidrogênio, diferentes formas alotrópicas do carbono e gás de síntese.

Apesar de o processo consumir grandes quantidades de energia elétrica, o plasma apresenta vantagens como: a condução de reações não viáveis pela química convencional, obtendo um balanço de massa e energia favorável; a alta temperatura (maior que na combustão), que evita a utilização de catalisadores; taxas de conversão próximas a 100 %; mínimo custo empregando eletrodos metálicos ou de carbono e fontes elétricas simples; maior eficiência de transferência de calor nos processos; maior rapidez nas reações químicas; sistemas mais compactos; menor capital investido; facilidade de automação entre outros.

Entre os materiais possíveis de serem obtidos através da degradação de substâncias por plasma térmico destaca-se o hidrogênio. Nos últimos anos temos visto um reconhecimento da necessidade futura de uma economia baseada no hidrogênio visto que os benefícios do uso do hidrogênio como combustível são estratégicos e ambientais

decorrentes da diminuição da dependência do petróleo e da redução significativa da poluição do ar.

O hidrogênio pode ser produzido em grandes quantidades a partir de fontes primárias constituídas de hidrocarbonetos como combustíveis fósseis, intermediários químicos (produtos de refinarias, amônia e metanol) ou fontes alternativas como biomassa, biogás e resíduos. Entretanto, apesar das diversas maneiras de produzir hidrogênio, apenas algumas são economicamente e tecnicamente viáveis, pois ocorrem emissões de CO e CO₂, o que contribui para o efeito estufa ou então, o processo produz apenas uma quantidade insignificante de hidrogênio. Um processo alternativo para a produção de H₂ é a pirólise de hidrocarbonetos, como o metano, utilizando fontes de plasmas, sendo que, a grande vantagem deste processo é a não emissão de gases poluentes. Cientistas consideram o hidrogênio um vetor energético importante devido ao seu baixo impacto ambiental, uma vez que a combustão do hidrogênio resulta na produção de água. Além disso, o hidrogênio apresenta potencial de aplicação em motores de combustão interna e células a combustível, que apresentam alta eficiência energética.

Assim como a produção de hidrogênio, a busca por novos processos de síntese de materiais carbonosos está fundamentada nos princípios ambientais, ou seja, não basta apenas que o processo forneça grandes quantidades de produto e com alto grau de pureza, mas também, que seja economicamente viável e ambientalmente correto.

As possibilidades de obtenção de diferentes formas alotrópicas do carbono fazem do processo via plasma uma alternativa versátil, visto que cada uma das suas formas alotrópicas apresenta características bastante distintas e, portanto a sua aplicação comercial e valor agregado também são variáveis. Entre as formas alotrópicas do carbono, as de interesse nesse trabalho são os nanotubos de carbono e o negro de carbono.

O negro de carbono (do inglês carbon black), também conhecido como negro de fumo é constituído por carbono finamente dividido obtido por decomposição térmica (pirólise) ou combustão parcial de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos, sendo que um grande inconveniente desses processos é a geração de grandes quantidades de subprodutos como: H₂O, CH₄ e alguns poluentes como: CO₂, SO₂ e NO_x, o que não ocorre no processo via plasma. É um material amorfo muito utilizado comercialmente como carga para elastômeros, plásticos

e tintas, com o objetivo de modificar suas propriedades mecânicas, elétricas e óticas.

Assim como o negro de carbono, os nanotubos de carbono também podem ser obtidos via plasma. É um dos materiais formado unicamente por carbono, cuja unidade básica é um plano grafitico “enrolado” que forma um cilindro, cujo diâmetro é da ordem de alguns nanômetros. O grande interesse tecnológico para o desenvolvimento de materiais com escala nanométrica está associado à possibilidade desses materiais serem utilizados em dispositivos de dimensões muito pequenas, aumentando assim a compactação e a capacidade para o processamento de informações.

O gás de síntese pode ser obtido com alto rendimento quando a mistura CH_4/CO_2 é pirolisada via plasma térmico. É uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono utilizado como um importante intermediário para a produção de hidrogênio puro e de outros compostos, tais como a amônia. Produtos líquidos obtidos através da conversão do gás de síntese (ex.: metanol e outros álcoois, solventes, óleo diesel, querosene de aviação, gasolina, etc.) apresentam variadas aplicações. O gás de síntese é também a principal fonte de monóxido de carbono, que é usado em reações de carbonilação.

No entanto, os métodos tradicionais de produção de gás de síntese apresentam desvantagens consideráveis, tais como: o uso de catalisadores e a sua necessidade de regeneração. O plasma térmico é um método alternativo na síntese de hidrocarbonetos e produção de gás de síntese, uma vez que não necessita de catalisadores.

Levando em conta as considerações feitas em relação às vantagens do plasma térmico na obtenção de hidrogênio, negro de carbono, nanotubos de carbono e gás de síntese, a partir de fontes poluidoras como CH_4 e CO_2 , este trabalho tem como objetivo colaborar com o estudo e desenvolvimento de novas técnicas de redução de emissões de gases do efeito estufa através da degradação desses gases por plasma térmico de argônio, a fim de gerar materiais com valor agregado e desse modo contribuir para o desenvolvimento sustentável.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 O Plasma

O plasma é conhecido como o quarto estado da matéria e é descrito como um gás ionizado constituído por elétrons, íons, radicais e moléculas excitadas em neutralidade elétrica (Boulos, 1991).

A principal diferença entre um gás e o plasma é o fato do plasma ser condutor de eletricidade devido à presença de cargas elétricas livres entre seus constituintes. Essas cargas elétricas livres (elétrons e íons) fazem o plasma ser eletricamente condutor (às vezes ainda mais que cobre e ouro) e responder fortemente a campos eletromagnéticos (Fridman, 2008). O gás ionizado é geralmente chamado de plasma quando se encontra eletricamente neutro (i.e., a densidade eletrônica é balanceada por íons positivos) e contém um número significativo de partículas eletricamente carregadas, suficiente para afetar suas propriedades elétricas (Fridman, 2008).

O plasma térmico apresenta características atrativas para sua utilização na área da química e a fins como, por exemplo, a elevada temperatura e alta densidade eletrônica, que excedem valores de processos químicos convencionais. Outra vantagem do plasma é a alta concentração de espécies energéticas e quimicamente ativas como, elétrons, íons, radicais, espécies em estado excitado e fótons de diferentes comprimentos de onda. Essas características permitem intensificação significativa de processos químicos tradicionais, essencialmente o aumento da eficiência e da estimulação de reações químicas difíceis de ocorrer em processos químicos convencionais (Fridman, 2008; Tao, 2008).

Entre as aplicações práticas do plasma térmico destacam-se: tratamento de resíduos, síntese de novas substâncias, decomposição ou degradação a plasma, usinagem, entre outros (Pfender, 1999). Dessas tecnologias, a de maior interesse no presente trabalho é a pirólise a plasma, uma vez que permite a degradação de substâncias indesejáveis produzindo materiais com valor agregado.

2.1.1 Geração do plasma

O plasma pode ser produzido naturalmente, como em: relâmpagos, aurora boreal, corona solar, ionosfera terrestre, entre outros

ou produzidos em laboratório. A chave para o processo de obtenção do plasma é a ionização, que é a conversão de átomos ou moléculas neutras em elétrons e espécies ionizadas (Shieh, 2007).

Há várias formas de produzir o plasma e a escolha depende da aplicação desejada, entretanto o plasma sempre é criado por aplicação de energia ao gás, com o objetivo de promover a sua ionização. Esta energia pode ser térmica, elétrica ou radiação eletromagnética (Fridman, 2008). A ionização de um gás ocorre somente se a energia aplicada for maior que a energia de ionização do gás.

Imaginemos a seguinte situação: dois eletrodos ligados a uma fonte de potência externa. À medida que se aumenta a tensão da fonte, elétrons e íons são acelerados pelo campo elétrico entre os eletrodos, colidindo com outras partículas e produzindo assim mais íons e elétrons até que uma corrente elétrica é estabelecida entre os eletrodos, gerando assim uma descarga elétrica. De acordo com as características de tensão e corrente, a descarga elétrica apresenta características diferentes e pode ser classificada como: descarga escura (*dark*), descarga luminosa (*glow*) e arco (Angeles, 2003).

Quando submetemos um gás a uma descarga elétrica entre eletrodos ocorre a ionização de moléculas ou átomos do gás pela perda de elétrons e subsequente colisão dos elétrons e espécies ionizadas em um processo em cadeia. No plasma, a maioria dos processos de ionização são colisionais, sendo que essas colisões podem ser elásticas e inelásticas. Nas colisões elásticas não há modificação na energia interna das espécies e, portanto a energia cinética total também é conservada. O que acontece nesse caso é um espalhamento geométrico e redistribuição da energia cinética. Nas colisões inelásticas, quando a energia dos elétrons é suficientemente alta, as colisões modificam a estrutura eletrônica das espécies neutras e isso resulta na criação de espécies excitadas ou íons se essas colisões forem suficientemente energéticas (Fridman, 2008).

A ionização de um gás é dada pela Lei de Paschen e depende do produto pd , onde p é a pressão e d é a distância entre os eletrodos. A figura 1 mostra as curvas de Paschen, sendo possível verificar dois comportamentos distintos: um descendente válido para baixos valores de pd e outro ascendente para altos valores de pd . Na região descendente quanto maior a pressão ou distância mais fácil a ionização. Já na região ascendente o comportamento é o oposto, ou seja, quanto maior a pressão ou a distância entre os eletrodos, mais difícil se torna a ionização (Fridman, 2008).

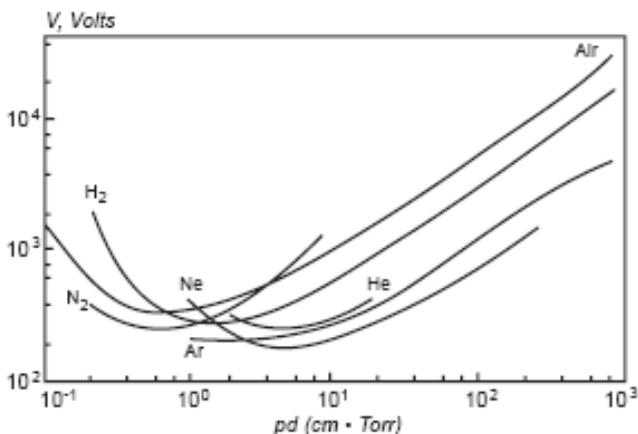


Figura 1: Curvas de Paschen para alguns gases (Fridman, 2008)

No plasma, nem todas as espécies estão necessariamente ionizadas, muitas vezes o que acontece é a ionização parcial do gás. O grau de ionização, ou seja, a razão entre as espécies ionizadas e as espécies neutras num sistema de plasma fracamente ionizado é da ordem de 10^{-7} a 10^{-4} . Quando o grau de ionização está próximo à unidade, o plasma está completamente ionizado, e isso ocorre, por exemplo, com sistemas de plasma termonucleares. Quando o grau de ionização é baixo, o plasma é chamado de fracamente ionizado, sendo esse tipo de plasma usado nesse trabalho (Fridman, 2008).

2.1.2 Classificação do plasma

De acordo com a temperatura, o plasma é classificado em: plasma de baixa temperatura (temperatura ambiente até 70.000 K) e plasma de alta temperatura (acima de 70.000 K).

O plasma de baixa temperatura é subdividido em plasma térmico e plasma frio sendo que a distinção entre esses dois tipos de plasma é feita através do entendimento do conceito de equilíbrio termodinâmico local (ETL). A figura 2 mostra que o plasma térmico apresenta equilíbrio termodinâmico, ou seja, a temperatura dos elétrons é igual à temperatura das partículas pesadas ($T_e \approx T_g$), estando estas temperaturas associadas à energia cinética das partículas. É o que ocorre no plasma térmico de arco elétrico. Já o plasma frio é caracterizado pelo

não equilíbrio termodinâmico ($T_e \gg T_g$). Como a temperatura T_g está perto da temperatura ambiente, estes plasmas são chamados plasmas “frios”. É o caso da lâmpada fluorescente (Fridman, 2008).

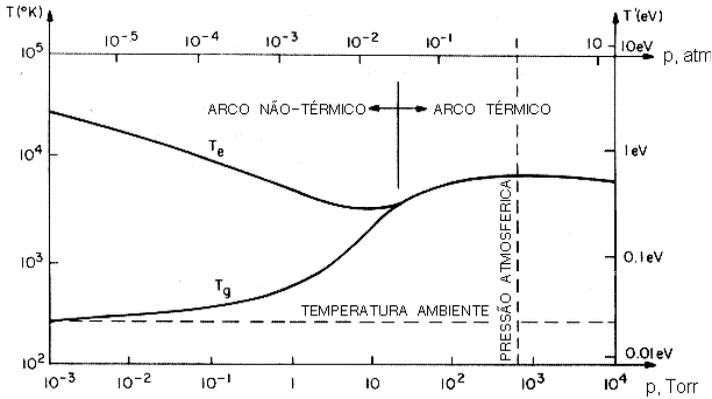


Figura 2: Temperatura dos elétrons no plasma térmico e frio (Roth, 1995)

Como pode ser observado, geralmente, em pressões atmosféricas o plasma é térmico, enquanto em baixas pressões, o plasma é frio.

Como exemplo de plasma de alta temperatura, cita-se reações de fusão que ocorrem no sol, estrelas, etc.; plasma térmico: arco elétrico e raios e plasma frio: lâmpada fluorescente e descarga luminescente. Um bom exemplo de plasma frio natural é a aurora boreal e plasma frio de laboratório é a descarga pulsada e descarga corona.

Para o plasma onde a ionização do gás é feita através de descargas elétricas a energia proveniente do campo elétrico é acumulada primeiramente pelos elétrons, devido a sua maior mobilidade, e, posteriormente é transferida às espécies mais pesadas através de colisões. Entretanto, as colisões dos elétrons com as espécies mais pesadas, transferem apenas uma pequena parte da energia (pois os elétrons são bem mais leves), sendo, portanto a temperatura inicial do elétron superior a das espécies mais pesadas. As colisões subsequentes podem equilibrar a temperatura dos elétrons e das outras espécies, a menos que o tempo ou a energia não forem suficientes para que o equilíbrio seja atingido ou há um mecanismo intensivo de refrigeração que previne o aquecimento do gás (Fridman, 2008).

Quando a temperatura dos elétrons e das espécies mais pesadas aproxima-se, verifica-se a ocorrência do equilíbrio termodinâmico local no plasma, que requer que as transições e as reações químicas sejam governadas por colisões e não por processos radiativos (Fridman, 2008). Plasmas que apresentam a condição de ETL são denominados plasma térmico (Boulos, 1991). Para plasmas no qual se verifica a condição de ETL, a temperatura das espécies mais pesadas é próxima a temperatura dos elétrons, uma vez que as colisões elásticas transferem calor para as espécies de maior massa (parte da energia dos elétrons é consumida), enquanto as colisões inelásticas criam espécies reativas no plasma (Tendero, 2006).

O plasma que não apresenta a condição de ETL é chamado plasma frio e nesse caso a temperatura do elétron é bem mais elevada que a temperatura das outras espécies constituintes do plasma (Staack, 2008).

Os plasmas criados em laboratórios não apresentam uma distribuição homogênea de suas propriedades (por exemplo, temperatura, radiação e densidade) e neste caso o equilíbrio termodinâmico passa a ser o equilíbrio termodinâmico local (ETL). Se as propriedades citadas fossem homogêneas, o equilíbrio termodinâmico seria o equilíbrio termodinâmico completo (ETC), mas para ser obtido em laboratório é necessário que as paredes do reservatório onde o plasma e a radiação se encontrem estejam a mesma temperatura, e não existe material que suporte temperaturas tão altas (Fridman, 2008).

2.1.3 Produção do plasma térmico

Diversas técnicas são empregadas para promover a ionização do gás, a fim de obter plasma térmico. Uma das mais utilizadas é baseada na interação entre o gás a ser ionizado e arcos elétricos de elevada intensidade entre eletrodos que são resultantes da ruptura dielétrica de um gás (Felipini, 2005). O plasma é gerado pela formação de um arco elétrico, através da passagem de corrente entre o cátodo e ânodo ionizando o gás injetado.

A tocha é a unidade que permite a interação entre o gás de trabalho (gás plasmogênico) e arcos elétricos e são fabricadas de acordo com suas aplicações específicas. Na interação, o gás é aquecido e ionizado produzindo um jato de plasma (Felipini, 2005). Sendo assim, as tochas de plasmas são equipamentos que utilizam o arco elétrico para converter energia elétrica em energia térmica.

O princípio de operação das tochas de plasma é basicamente o mesmo. Consiste na passagem de um gás através do arco elétrico confinado, dentro de um canal, onde as moléculas do gás recebem energia suficiente para serem ionizadas, gerando assim o plasma. O arco estabelecido entre os eletrodos é forçado através do canal (bocal, *nozzle*) pelo gás plasmogênico, permanecendo estabilizado ao longo do eixo da tocha. Usualmente o gás plasmogênico é alimentado através da câmara por vórtice que provê a rotação do gás. Essa rotação tem o efeito de estabilizar a coluna do arco no centro do canal e reduzir a erosão dos eletrodos (Angeles, 2003).

Mesmo existindo diversos tipos de tochas de plasma, todas apresentam características em comum, como: alta temperatura do arco, alta eficiência de conversão de energia elétrica em térmica, utilização de quaisquer gases, oxidantes, neutros ou redutores, alta entalpia do fluxo de plasma, alta potência, pequenas dimensões e alta condutividade térmica do fluxo de plasma (Angeles, 2003).

Basicamente os elementos que compõem as tochas de plasma são:

- Eletrodos: cátodo e ânodo;
- Um tubo para a passagem do gás, geralmente o ânodo;
- Uma câmara de entrada do gás (câmara de vórtice);
- Sistema de estabilização do arco;
- Sistema de refrigeração dos eletrodos.

Cada um destes elementos possui configurações variadas que combinados permitem que uma grande variedade de modelos de tochas (plasmatrons) sejam construídos, cada uma satisfazendo uma aplicação tecnológica específica (Angeles, 2003).

A classificação das tochas de plasma térmico pode ser feita sob diferentes aspectos, entre eles pela maneira como o plasma é produzido. As mais comuns são: tochas de arco elétrico com corrente contínua (CC), que significa um fluxo constante e ordenado de elétrons sempre numa direção; tochas de arco elétrico com corrente alternada (CA), cuja direção da corrente alterna constantemente; tochas de plasma de rádio

freqüência (RF) que são definidas como radiações eletromagnéticas com comprimento de onda maior e freqüência menor do que a radiação infravermelha; tochas de plasma de alta freqüência (AF) que é um tipo de corrente de elevada tensão e baixa intensidade; tochas de plasma de ultra-altas freqüências (UAF ou microondas), entre outras. De acordo com o tipo de arco as tochas classificam-se em: tochas de plasma de arco não transferido e de arco transferido. A diferença está na posição do cátodo e ânodo (Angeles, 2003). O interesse deste trabalho é na tocha de arco não transferido de corrente contínua (CC).

2.1.3.1 Tochas de arco não transferido

A tocha convencional de arco não transferido de corrente contínua consiste de um eletrodo que serve como cátodo (emissor de elétrons) e um corpo anular que atua como ânodo ou coletor. O ânodo é resfriado com água e um fluxo de gás (geralmente argônio) envolve a superfície do eletrodo confinando e estabilizando a área de contato do arco em pontos da superfície metálica quente. Neste tipo de tocha a energia térmica é transmitida do arco unicamente pelo jato de plasma aquecido pela coluna do arco (Angeles, 2003). A figura 3 mostra um esquema de tocha de plasma de arco não transferido.

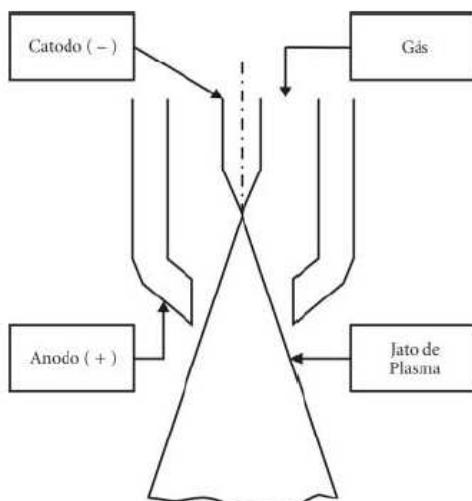


Figura 3: Esquema de uma tocha de arco não transferido (Felipini, 2005)

Os níveis de potência ficam entre 1 kW e 6 MW e a eficiência de aquecimento fica entre 50 % e 90 % e aumenta com a vazão do gás de plasma.

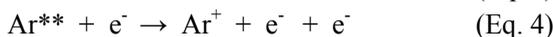
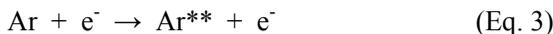
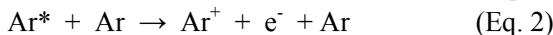
Na produção de plasma térmico através de tochas de plasma de arco não transferido sempre é necessário um sistema de alta tensão em alta frequência para romper a resistência dielétrica do gás que flui na câmara interna, formando um ambiente ionizado. Uma fonte de energia, geralmente de corrente contínua é conectada no cátodo e ânodo, a qual estabelece um arco voltaico entre estes dois elementos.

2.1.4 Principais reações químicas para sistemas de plasma Ar-CH₄ e Ar-CO₂

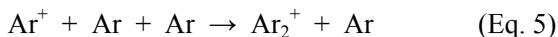
2.1.4.1 Ionização do argônio no plasma

O argônio é frequentemente o gás escolhido em situações onde um gás inerte e monoatômico é necessário, uma vez que pode ser obtido em grandes quantidades com alto grau de pureza e por um custo razoável (Beuthe, 1993).

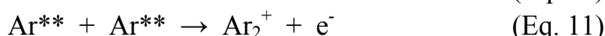
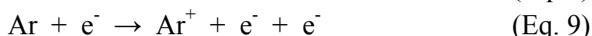
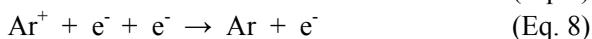
Em experimentos com descargas elétricas, o argônio é frequentemente utilizado como gás de plasma a fim de minimizar o desgaste dos eletrodos por ser um gás inerte e por requerer baixas voltagens para promover a sua ionização (Beuthe, 1993). Nesse contexto, é de grande interesse prever a composição química do argônio na região da descarga. Para plasmas térmicos são consideradas as espécies: Ar* (argônio excitado), Ar** (argônio metaestável), Ar⁺ (íon atômico) e Ar₂⁺ (íon molecular). As espécies Ar⁺ são obtidas através de dois processos: a ionização térmica (equações 1 e 2) seguida pela ionização por impacto de elétrons (equações 3 e 4) via intermediários excitados (Ar*) ou metaestáveis (Ar**) (Beuthe, 1993).



As espécies Ar₂⁺ são obtidas através de processos de conversão com três corpos de reação (equação 5) (Beuthe, 1993).



Além destas, outras reações são possíveis quando se usa argônio como gás de plasma, entre elas destaca-se: recombinação dissociativa (equação 6), recombinação radioativa (equação 7), recombinação com três corpos de reação (equação 8), ionização por impacto de elétrons (equação 9) e colisões metaestáveis (equações 10 e 11) (Beuthe, 1993).



2.1.4.2 Sistemas de plasma térmico Ar-CO₂

A dissociação de CO₂ por plasma térmico é importante para promover a reforma do gás que é muito utilizado em aplicações metalúrgicas e na síntese de diamante. No entanto, os resultados experimentais mostram que a dissociação térmica do CO₂ não é um processo efetivo, uma vez que apenas 35 % do CO₂ é dissociado em uma temperatura de 7.500 K. Por outro lado, a teoria do equilíbrio termodinâmico local prevê que todo o CO₂ pode ser dissociado em uma temperatura de 6.000 K. No trabalho realizado por Chang, J. S. e colaboradores foi sugerido que a dissociação da molécula com plasma térmico pode ser melhorada por redução da pressão do gás, favorecendo deste modo o processo de impacto de elétrons e conseqüentemente a dissociação efetiva da molécula (Chang, 1992).

O modelo cinético desenvolvido para sistemas de plasma Ar-CO₂ considera ionização térmica e por impacto de elétrons, reações íon-molécula, reações molécula neutra/radical e processos de dissociação e recombinação.

As espécies neutras consideradas são: CO₂, CO, O₂, O, C, O₃, Ar, Ar* e Ar**. As espécies positivas consideradas são: CO⁺, CO₂⁺, CO₄⁺, CO⁺, O⁺, O₂⁺, O₄⁺, O₅⁺, C₂O₂⁺, CArO₂⁺, Ar⁺, Ar₂⁺, C⁺ e as espécies negativas consideradas são: elétrons, O⁻, O₂⁻, CO₃⁻, CO₄⁻ e O₃⁻.

A densidade de espécies neutras, positivas e negativas respectivamente para o sistema de plasma térmico Ar:CO₂ = 90:10 foi investigado por Chang, 1992, onde $T_e = T_g$, P = 760 torr.

Observou-se que com o aumento da temperatura a concentração de CO₂ diminui drasticamente devido a dissociação térmica. A concentração de C aumenta nitidamente e atinge um valor máximo de 10¹⁷ cm⁻³ a 7.500 K. Em temperaturas maiores que 8.000 K, a concentração de C é maior que a concentração de CO, o que mostra a grande concentração de espécies que contem carbono e isso implica em 97 % de decomposição da molécula inicial em átomos de carbono. A concentração de Ar*, Ar**, Ar⁺ e Ar₂⁺ que são espécies provenientes do argônio aumenta nitidamente na faixa de temperatura de 10.000 K. A concentração de espécies provenientes da decomposição do CO₂, como: CO, O, O₂, CO⁺, CO₂⁺, O₂ e CO₄⁺, aumenta inicialmente e diminui após atingir um valor máximo e iniciar a formação de C e O. A concentração de elétrons é a mais alta entre todas as espécies negativas (Chang, 1992).

Em uma determinada temperatura somente uma espécie iônica predomina, onde as espécies CO₄⁺ ($T_g \square 4.000$ K), O₂⁺ ($4.000 \leq T_g \leq 6.000$ K), O⁺ ($4.000 \leq T_g \leq 7.000$ K), C⁺ ($7.000 \leq T_g \leq 11.000$ K) são as espécies dominantes nessas faixas de temperatura. A densidade dos íons calculada pela equação de Saha para C⁺, Ar⁺ e O⁺ é diferente da densidade desses íons calculada pelo modelo cinético aplicado no trabalho (Chang, 1992).

2.1.4.3 Sistemas de plasma térmico Ar-CH₄

A degradação do metano em plasma de argônio é bastante estudada visando principalmente a produção de carbono e hidrogênio, com interesse especial na produção de nanoestruturas de carbono. Embora existam inúmeros processos que permitem a degradação do metano, o plasma tem grandes vantagens sobre outros métodos, por ser um processo ambientalmente favorável, uma vez que não emite poluentes como CO, CO₂ e NO_x, pois não necessita oxigenação do sistema (Kim, 2005).

A decomposição direta do metano é mostrada na equação 12:



É um processo endotérmico, onde a entalpia de decomposição padrão da reação é: $\Delta_r H^\circ = +18 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ou $\Delta_r H^\circ = +75.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

O trabalho desenvolvido por Kim, K. S. e colaboradores mostra a composição de equilíbrio de uma mistura de Ar e CH_4 no plasma térmico, conforme figura 4.

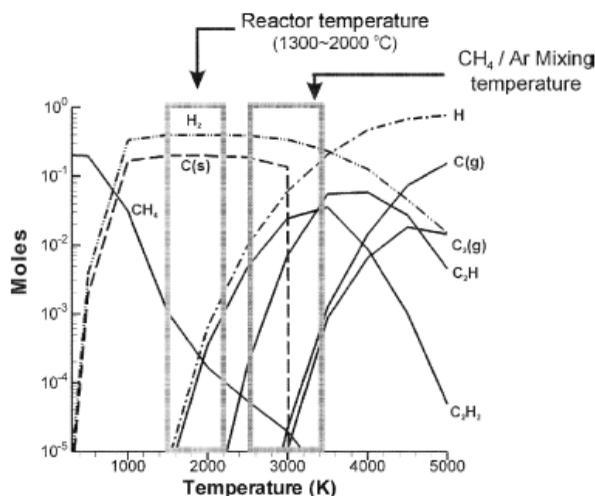


Figura 4: Composição no equilíbrio termodinâmico para uma mistura de metano e argônio no plasma térmico (Kim, 2005)

O diagrama de equilíbrio mostra que a decomposição do metano inicia em temperatura superior a 600 K e em torno de 1.500 K atinge o equilíbrio. Os produtos termodinamicamente estáveis são carbono sólido ($\text{C}_{(s)}$) e hidrogênio (H_2) que aparecem entre 1.500 K até aproximadamente 2.500 K. Acima desta temperatura, as moléculas de hidrogênio são completamente dissociadas em átomos de hidrogênio, radicais e C_2H_2 . Nesse caso, é importante manter o reator em temperaturas acima de 1.500 K, porém não superiores a 2.500 K, a fim de maximizar o rendimento de hidrogênio e carbono sólido (Kim, 2005).

Sabe-se que a formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos é o mecanismo que mais contribui para a formação do carbono e que a formação do benzeno é o precursor para a formação de compostos aromáticos maiores. Os compostos aromáticos policíclicos aumentam o peso molecular pela adição de acetileno e se tornam deficientes em hidrogênio através da abstração de hidrogênio pelo

hidrogênio atômico, levando a produção de partículas de carbono primárias. Estas partículas por sua vez continuam a crescer através da decomposição do acetileno em sua superfície (Fincke, 2002b).

A razão $\text{Ar}:\text{CH}_4$ também é muito importante considerando a necessidade de obter temperaturas acima de 1.500 K para garantir a decomposição das moléculas do metano. Kim, K. S. demonstrou que a razão argônio/metano = 2:1 é a ideal para garantir essa condição de temperatura, como mostra a figura 5 (Kim, 2005).

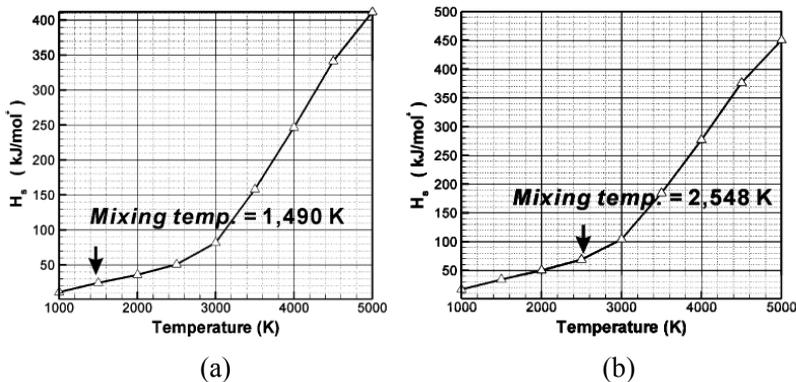


Figura 5: Dependência da entalpia com a razão molar $\text{Ar}:\text{CH}_4$: (a) $\text{Ar}:\text{CH}_4 = 1:1$ (b) $\text{Ar}:\text{CH}_4 = 2:1$ (Kim, 2005)

Conforme mostrado na figura 5, a razão ideal $\text{Ar}:\text{CH}_4$ é de 2:1, pois nesse caso é possível atingir uma temperatura em torno de 2.500 K, suficiente para promover a completa decomposição do metano. Já no caso da razão 1:1 a temperatura obtida foi inferior a 1.500 K o que não assegura a decomposição do metano, em função de perdas térmicas adicionais causadas pelo resfriamento do sistema.

Na simulação da degradação do metano para um sistema $\text{Ar}:\text{CH}_4 = 2:1$ e temperatura constante em 2.000 K, foram obtidos resultados que mostram os principais produtos da reação (figura 6a) e outras espécies produzidas (figura 6b).

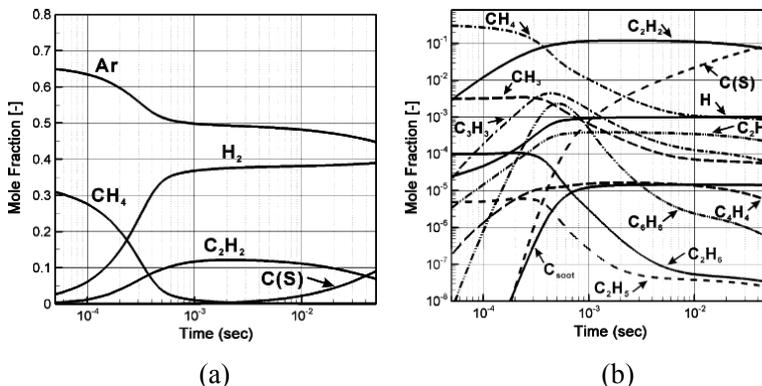


Figura 6: Produtos da reação de decomposição do metano em estudo simulado (a): principais produtos da reação (b) outras espécies produzidas (Kim, 2005)

Os gráficos mostram como produtos principais da decomposição do metano: $H_{2(g)}$, $CH_{4(g)}$, $C_2H_{2(g)}$ e $C_{(s)}$ e como produtos secundários, hidrocarbonetos, espécies instáveis e radicais.

Se o fluxo contendo os produtos provenientes da pirólise do metano for rapidamente resfriado antes do processo de nucleação e crescimento do carbono, a composição de equilíbrio não é atingida. Nesse caso, ocorre a formação de acetileno, com rendimento teórico máximo de 98,5 %. Imediatamente após a câmara de plasma o gás é resfriado abruptamente através da injeção de um *spray* de água líquida. É necessária uma quantidade de energia elétrica relativamente alta por unidade de massa de acetileno formado, uma vez que a formação de acetileno a partir do metano é um processo altamente endotérmico. Na prática, a formação de hidrocarbonetos insaturados (acetileno e etileno) é muito mais rápida que a completa decomposição em hidrogênio e a subsequente formação de carbono. Como afirmado anteriormente, o acetileno é o precursor da formação de anéis benzênicos e de aromáticos de cadeias maiores (Kim, 2005).

2.1.5 Aplicações do plasma térmico

Além das propriedades químicas do plasma, características como: elevada eficiência de conversão de energia elétrica em térmica, elevada potência, dimensões relativamente pequenas comparadas às de outros

equipamentos, alta condutividade térmica do fluxo de plasma, flexibilidade de temperaturas, entre outros fatores, fazem do plasma uma tecnologia atraente para processos químicos e industriais. A chave para que o plasma seja aplicado nesses processos, é encontrar parâmetros e condições ideais para cada processo específico, levando em consideração as inúmeras possibilidades intrínsecas de cada sistema de plasma (Fridman, 2008).

Em particular, o que sempre é pretendido, é proporcionar uma elevada potência de funcionamento para o reator químico de plasma juntamente com uma alta eficiência energética, mantendo as condições de equilíbrio. Reatores de plasma térmico foram projetados para diversas aplicações industriais, cobrindo uma vasta gama de funcionamento a partir de níveis de potência inferior a 1 kW até mais de 50 MW (Pfender, 1999).

Entre as inúmeras aplicações do plasma térmico destacam-se as tecnologias relacionadas à metalurgia e materiais avançados, como corte de metais, soldagem, produção de aços especiais e metais refratários, deposição de partículas em substratos, síntese de novas substâncias, tratamento de resíduos em geral, destruição de materiais tóxicos, tratamento de lodo galvânico, pilhas, baterias, metais pesados e por fim e de fundamental importância nesse trabalho, a degradação de gases do efeito estufa com produção de materiais com valor agregado (Pfender, 1999). Dependendo da composição química e condições reacionais podem ocorrer a condensação da fase gasosa por duas vias distintas: formação de nanopartículas por nucleação da fase gasosa ou crescimento de um filme por deposição química de vapores (Girshick, 2007).

2.1.6 Plasma térmico e carbono

O carbono é o elemento químico mais versátil da natureza e está presente em uma infinidade de moléculas e compostos com estruturas e propriedades variáveis, em função da sua capacidade de assumir ligações químicas de naturezas distintas e com diferentes hibridizações (sp , sp^2 e sp^3) que possibilitam a formação de até quatro ligações covalentes.

O carbono é um dos elementos que tem a propriedade da alotropia, ou seja, a capacidade de formar substâncias simples que apresentam diferenças na sua estrutura química e estabilidade. Entre as formas alotrópicas do carbono conhecidas até hoje destaca-se: grafite,

fulerenos, nanotubos de carbono e carbono amorfo. Cada uma dessas formas alotrópicas apresenta características bastante distintas e, portanto o seu uso comercial e valor agregado também é bastante variável.

A utilização do plasma térmico na obtenção de estruturas de carbono é bastante visada e deste modo será feita uma breve introdução das principais características e aplicações práticas das formas de carbono de interesse nesse trabalho, bem como, uma pesquisa bibliográfica dos principais trabalhos que utilizam o plasma térmico como ferramenta de obtenção dessas estruturas.

2.2 Grafite

A grafite é um material constituído por camadas sobrepostas de átomos de carbono com arranjo hexagonal. As camadas, também conhecidas como grafeno são ligadas por forças de Van der Waals, que por serem relativamente fracas permitem que os espaços livres entre as várias camadas sejam ocupados por diversos tipos de átomos, moléculas ou íons (Wissler, 2006; Xiao, 2002). A figura 7 mostra um esquema da estrutura da grafite.

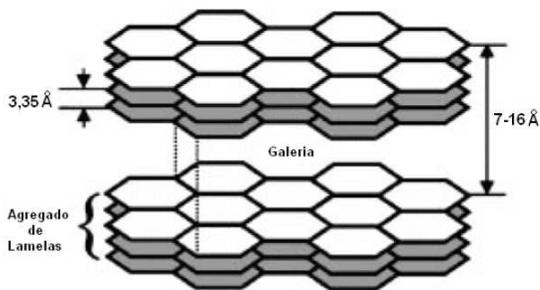


Figura 7: Representação da estrutura de camadas da grafite (Mai, 2006)

O espaçamento entre as camadas da grafite é de 3,35 Å e o comprimento da ligação carbono – carbono nas camadas é de 1,42 Å (Slonczewski, 1958).

Na estrutura cristalina da grafite, as lâminas ou grafenos empilham-se perpendicularmente para formar o cristal do mineral. Entre os átomos de uma mesma lâmina (grafeno) se estabelecem fortes ligações covalentes ao passo que entre os átomos de carbono situados em grafenos distintos, se desenvolve uma ligação fraca que pode ser rompida facilmente, o que permite que uma camada deslize sobre a

outra. A forte anisotropia da grafite, provocada pelas diferentes ligações químicas, é responsável por suas interessantes propriedades físicas, como (Painter, 1970):

- a) Caráter lubrificante: os grafenos deslizam entre si facilmente apesar de manterem seus anéis hexagonais firmemente coesos.
- b) Resistividade elétrica: o mineral é um bom condutor elétrico no sentido paralelo e um semicondutor perpendicular aos planos grafenos.

A grafite pode apresentar-se em três formas: natural, intercalado e expandido. A grafite natural é o mineral sem nenhuma modificação química ou física, é a forma extraída da mina. A grafite intercalado é a grafite natural que possui algum intercalante entre as lamelas e a grafite expandida é preparado através do rápido choque térmico da grafite intercalado a altas temperaturas. Este choque leva a uma rápida volatilização dos intercalantes causando uma expansão interlamelar de até 300 vezes. Este tipo de grafite é muito utilizado na obtenção de nano compósitos devido ao maior espaçamento interlamelar (Yasmin, 2006; Mu, 2007).

Devido à sua infusibilidade, dureza e poder condutor, esta substância é utilizada principalmente na fabricação de revestimentos refratários e cadinhos para a indústria de fundição, eletrodos para diversos fins, lubrificantes e tintas anti-corrosão. A grafite é muito utilizada como eletrodo em tochas de plasma térmico. Além disso, trabalhos relatam o uso de grafite como precursor na obtenção de nanoestruturas de carbono, como o trabalho realizado por B. Todorović-Marković e colaboradores, que relata a utilização de grafite com diferentes tamanhos de partícula e pureza na obtenção de fulerenos com tocha de plasma RF (Todorović-Marković, 2003).

2.3 Negro de carbono

De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), define-se negro de carbono como um carbono coloidal na forma de esferas que formam agregados. É um produto comercial obtido por decomposição térmica ou combustão incompleta de hidrocarbonetos e possui uma morfologia bem definida, com um mínimo conteúdo de alcatrão e outros materiais. Em contraste com a fuligem clássica que contém sempre bastante contaminantes inorgânicos e resíduos inorgânicos, negros de carbono comerciais contém cerca de

97 a 99 % de carbono elementar, dependendo do processo de manufatura (Khalaf, 2009).

Medidas da área superficial e microscopias eletrônicas mostram que as partículas esféricas do negro de carbono apresentam diâmetros de aproximadamente 100 – 4.000 Å dependendo do método de obtenção e sempre se apresentam sob a forma de agregados (Notz, 1967).

O negro de carbono é um material amorfo muito utilizado comercialmente como carga para elastômeros, plásticos e tintas, com o objetivo de modificar suas propriedades mecânicas, elétricas e óticas (Mathew, 2008). As cargas são adicionadas para proporcionar dureza, tenacidade, rigidez, resistência à abrasão, condutividade elétrica, propriedades dinâmicas, menor preço etc. De uma forma geral, quanto maior for o volume de carga, maior será a viscosidade do composto (Donnet, 1993).

Propriedades como: tamanho da partícula, morfologia dos agregados e sua estrutura são as principais responsáveis pela modificação das propriedades dos compostos que contem negro de carbono na sua composição. Em adição a natureza da superfície e características que dizem respeito a sua organização estrutural, porosidade, área superficial e composição química também são muito importantes (Notz, 1967).

A estrutura do negro de carbono é uma característica associada ao número de partículas por agregado, as dimensões e forma dos agregados e à densidade das partículas entrelaçadas. A estrutura é medida pela absorção de um líquido, o dibutilftalato (DBP) ou óleo parafínico, onde o líquido enche os vazios no interior dos agregados e pela absorção de DBP pode-se calcular o volume médio dos agregados. Os negros de carbono com maior estrutura apresentam valores de DBP mais elevados (Probst, 2002).

Em geral um elevado volume (“*bulkiness*”) de agregado é associado a um elevado número de partículas por agregado (N_p). Todavia a relação entre o volume e N_p depende muito do processo de manufatura, devido às variações no arranjo das partículas do agregado. Num agregado “aberto”, as partículas estão arranjadas numa configuração altamente ramificada, atingindo-se um elevado volume com poucas partículas, como mostra a figura 8.

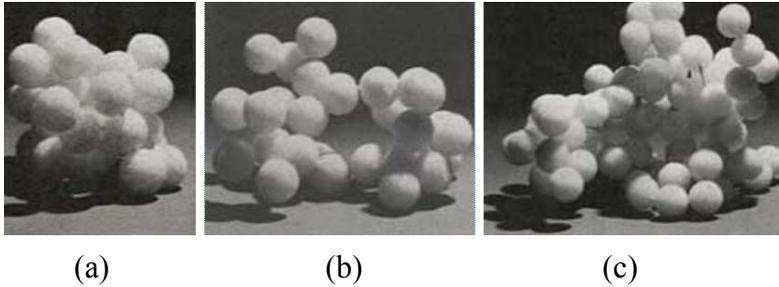


Figura 8: Diferenças estruturais do negro de carbono (a) baixa estrutura (baixo volume, DBP), pequeno N_p (28), morfologia compacta; (b) elevada estrutura (alto volume, DBP), pequeno N_p (28), morfologia aberta; (c) elevada estrutura (alto volume, DBP), elevado N_p (84), morfologia intermediária

O negro de carbono é classificado de acordo com o seu método de obtenção que pode ser: negro de carbono de canal (*Channel black*); negro de carbono térmico (*Thermal black*); negro de carbono de acetileno (*Acetylene black*); negro de carbono de fornalha (*Furnace black*).

Todos estes processos de manufatura operam em altas temperaturas (tipicamente entre 1.700 a 2.500 K) e são baseados na reação de hidrocarbonetos para produção de negro de carbono. Um grande inconveniente desses processos é a geração de grandes quantidades de subprodutos como: H_2O , CH_4 e alguns poluentes como: CO_2 , SO_2 e NO_x (Fabry, 2001). O negro de carbono de fornalha predomina atualmente de forma quase absoluta, constituindo mais de 95 % do total de negros de carbono produzidos no mundo, devido aos custos mais reduzidos e por cobrir a grande maioria das aplicações existentes. Os outros processos são utilizados essencialmente para obter as especialidades requeridas em aplicações muito específicas. Todas as propriedades do negro de carbono sofrem modificações dependendo do seu método de obtenção (Donnet, 1993). Por exemplo, os negros de fornalha são compostos por partículas mais ou menos esféricas de tamanho coloidal (10 - 100 nm) formando agregados ou aglomerados. Já os negros de carbono térmicos apresentam partículas mais grosseiras de tamanho entre 120 e 500 nm (Fabry, 2001).

Além dos métodos de obtenção de negro de carbono que já são bem estabelecidos, existe uma crescente e relevante pesquisa no que diz respeito à obtenção de negro de carbono por tecnologias de plasma que

oferece inúmeras e consideráveis vantagens em relação aos outros métodos como, por exemplo.

- a) Primeiramente, os processos por plasma são alotérmicos; a energia aplicada é independente das reações químicas que acontecem no reator. Este não é o caso de processos de combustão onde a temperatura reacional, que depende da razão entre hidrocarbonetos e oxigênio, é geralmente menor que 2.000 K. Conseqüentemente, os processos por plasma podem estender a faixa das condições de síntese usadas na combustão. A temperatura reacional, a natureza (sólido, líquido ou gasoso) e a vazão dos reagentes se tornam parâmetros independentes, que podem ser ajustados livremente. Esta versatilidade torna possível a produção de diferentes nanoestruturas de carbono através do controle das condições de operação do mesmo sistema de plasma, o que torna possível explorar novas condições de síntese e, portanto, produzir novas nanoestruturas de carbono (Khalaf, 2009);
- b) Processo limpo: não há emissão de CO₂ ou outros poluentes como NO_x e SO_x, etc. (Fabry, 2001; Fulcheri, 1995);
- c) São formados unicamente dois produtos: negro de carbono e hidrogênio (Fabry, 2001; Fulcheri, 1995);
- d) A eficiência de conversão é próxima de 100 %. A conversão de hidrocarbonetos por plasma leva a produção de hidrogênio, um produto muito valorizado considerado hoje o vetor energético mais indicado para o futuro (Khalaf, 2009).

A grande desvantagem do processo é o fato do plasma térmico consumir uma quantidade considerável de energia elétrica. Uma fração elevada da potência elétrica aplicada é gasta em calor não utilizado (Khalaf, 2009).

Inúmeros trabalhos podem ser encontrados na literatura que investigaram o uso do plasma térmico como ferramenta para a obtenção de negro de carbono. Uma breve descrição desses trabalhos é feita a seguir.

James R. Fincke e colaboradores investigaram a produção de negro de carbono através de plasma térmico CC a partir da degradação de metano. A vantagem do processo é a não liberação de CO₂ como subproduto. O processo foi conduzido experimentalmente usando uma versão modificada de um reator de plasma CC originalmente

desenvolvido para a conversão de metano para acetileno. Um modelo para a nucleação e crescimento do carbono sólido é discutido no trabalho (Fincke, 2002a).

L. Fulcheri e colaboradores estudaram a obtenção de negro de carbono utilizando como precursores gás natural e diferentes tipos de óleos. O trabalho apresenta uma nova rota no qual o craqueamento é realizado na ausência de oxigênio, graças a um fornecimento externo de energia elétrica dada por um arco de plasma. Os resultados mostraram até 100 % de conversão em negro de carbono e hidrogênio com a vantagem de não haver liberação de CO₂ para o ambiente (Fulcheri, 1995).

A obtenção de negro de carbono e hidrogênio por plasma térmico pode ser vista no trabalho realizado por Frédéric Fabry e colaboradores. Como resultado foi visto que a maior parte do negro de carbono é originada em temperaturas entre 1.300 e 1.600 K em regiões do arco elétrico devido à recirculação de fluidos. Houve a formação de três diferentes tipos de negro de carbono constituídos por partículas esféricas grafitizadas com diâmetros na faixa de 150 - 200 nm (Fabry, 2001).

O trabalho desenvolvido por T. Mathew e colaboradores investigou a modificação da superfície do negro de carbono e sílica através de polimerização com plasma térmico. Os estudos mostraram que a modificação da superfície do negro de carbono através de polimerização com plasma é mais difícil em comparação a modificação da sílica. Os aspectos relacionados à modificação da superfície do negro de carbono e a importância de sítios ativos são discutidos no trabalho (Mathew, 2008).

A decomposição térmica do metano para produção de negro de carbono e hidrogênio através de um sistema híbrido de plasma CC-RF foi estudada por Keun Su Kim e colaboradores. Como resultado foi observada a produção de negro de carbono com partículas de tamanho entre 20 e 50 nm identificadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Análises da área superficial BET e difração de raios-X revelaram um material com grande área superficial e alta condutividade térmica (Kim, 2005).

No trabalho desenvolvido por Xiao-Feng Guo Sin e colaboradores, negro de carbono foi sintetizado por decomposição de polietileno em reator com tocha de plasma CC. O produto foi caracterizado através de microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X e espectroscopia Raman. Análises da área superficial BET

revelaram alta área superficial e volume de poros no negro de carbono obtido (Guo, 2008).

Yang, H. M. relata a obtenção de negro de carbono a partir de plasma térmico por decomposição de hidrocarbonetos como metano, acetileno e propano. O negro de carbono obtido se apresenta como partículas esféricas com diâmetro entre 10 e 80 nm (Yang, 2007).

2.4 Fullerenos

Após a sua descoberta em 1985 por meio de experimentos de vaporização de grafite com laser, a nova forma alotrópica do carbono, os fulerenos, vêm atraindo grande atenção da comunidade científica (Kroto, 1985).

Considerando a alta estabilidade do aglomerado de 60 átomos de carbono mostrado pelo espectro de massas para o experimento realizado por H. W. Kroto e colaboradores, foi sugerido que os átomos estariam situados nos vértices de um icosaedro regular truncado, com 12 faces pentagonais e 20 hexagonais, similar ao formato da bola de futebol. Assim, todos os átomos teriam suas valências satisfeitas mediante ligações simples e duplas (Kroto, 1985).

Sendo assim, os fulerenos são definidos como moléculas estruturadas na forma de “gaiolas” ou esferas ocas formadas por anéis de 5 (pentágonos) e 6 (hexágonos) átomos de carbono em uma estrutura tridimensional, sendo estas estruturas bastante estáveis (Smalley, 1998; Jonsson, 1998).

Todos os fulerenos devem ter um número par de átomos de carbono. O membro de menor tamanho da família dos fulerenos tem 20 átomos, simbolizado por C_{20} . O C_{60} é a molécula com a maior simetria e de maior abundância e o segundo membro mais significativo da família dos fulerenos é o C_{70} , uma molécula oval (Korobov, 1994; Romero, 2002a).

A figura 9 mostra um esquema para o arranjo dos átomos nas moléculas de C_{70} (a) e C_{60} (b) e (c).

Na molécula do C_{60} os átomos nas bordas dos pentágonos têm ligação simples (em vermelho), deficiente de elétrons e, portanto, longa (0,146 nm). Entretanto, os átomos ligados entre dois hexágonos têm ligação dupla (em amarelo), rica em elétrons e, portanto, curta (0,140 nm) (Romero, 2002a).

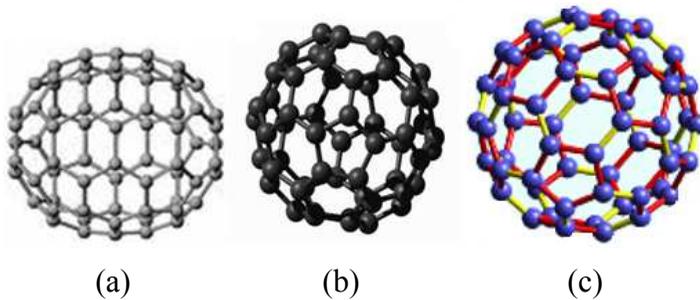


Figura 9: Fulerenos: (a) O C_{70} (b) esquema da molécula do C_{60} mostrando que os átomos de carbono ocupam os 60 vértices (c) ligações simples (vermelho) e dupla (amarelo) na molécula do C_{60} (Romero, 2002a).

Entre as variadas propriedades do C_{60} destaca-se: o diâmetro médio da molécula é 0,71 nm; em temperatura ambiente são encontrados como pó de densidade aproximada de $1,7 \text{ g.mL}^{-1}$, é um material isolante em condições naturais (Biri, 2008). Entre as aplicações destaca-se: utilização de fulerenos na nucleação de filmes de diamante, em materiais com alta resistência mecânica, dispositivos óticos e eletrônicos, adsorventes e catalisadores, materiais magnéticos entre outros (Romero, 2002a).

Desde a descoberta dos fulerenos em 1985, quando foram produzidas quantidades muito pequenas que não permitiam sua caracterização completa, a comunidade científica ficou interessada em desenvolver técnicas e métodos de síntese em quantidades macroscópicas suficientes para sua total caracterização e eventuais aplicações.

Em 1990, W. Krätschmer e colaboradores aperfeiçoaram o método que permitiu a síntese de quantidades macroscópicas do novo material (em maior concentração: C_{60} e C_{70}). Desde então muitos métodos tem sido desenvolvidos na tentativa de obter fulerenos em grande escala e com redução no custo do material. Entre as metodologias desenvolvidas, as de interesse nesse trabalho são as que usam o plasma térmico. Abaixo segue uma pesquisa bibliográfica sobre os principais trabalhos que usam o plasma térmico como ferramenta para a obtenção de fulerenos (Krätschmer, 1990).

Theodora Alexakis e colaboradores utilizaram uma tocha de plasma CC de arco não transferido para a obtenção de fulerenos usando como precursores hidrocarbonetos como CH_4 , C_2H_2 , CBrF_3 , CCl_2F_2 , and C_2Cl_4 . Os melhores resultados foram obtidos com C_2Cl_4 (Alexakis, 1997).

Um sistema de plasma RF foi usado por C. Wang e colaboradores na obtenção de fulerenos por evaporação direta de carbono ou silício misturado com carbono. Os resultados mostraram que quando silício é misturado ao carbono aumenta a intensidade do C_2 molecular e do C atômico (espécies geradas no plasma) e diminui a temperatura do plasma. O maior rendimento da síntese de fulerenos foi obtido com C-Si comparado ao C puro (Wang, 2003).

Su-yuan Xie e colaboradores relatam a síntese de moléculas de C_{60} e C_{70} a partir de clorofórmio via plasma de microondas. O produto obtido foi identificado através de cromatografia líquida de alta eficiência acoplado a espectrometria de massas e os rendimentos foram de 0,3 a 1,3 % de C_{60} e 0,1 a 0,3 % de C_{70} e a razão entre elas depende do gradiente de temperatura e da probabilidade de colisões (Xie, 1999).

Moléculas de fulerenos foram obtidas por G.N. Churilov e colaboradores utilizando para tal um reator baseado em jato de plasma. Este reator possibilitou a obtenção de diferentes zonas de temperatura e conseqüentemente a produção de fuligem sob diferentes condições. A técnica de difração de raios X foi utilizada na identificação dos produtos e como resultados foram identificados fulerenos e também carbono amorfo (Chirilov, 1999).

A investigação da síntese de fulerenos utilizando um reator de plasma RF foi feita por G. Cota-Sanchez e colaboradores. O material precursor utilizado foi negro de carbono misturado com partículas de níquel. Os resultados mostraram que a pressão no reator, a potência da tocha e o material de partida são fatores que alteram os parâmetros da síntese. A maior concentração de C_{60} foi de 7,7 wt% e outras nanoestruturas de carbono também foram obtidas (Cota-Sanchez, 2005).

Jean-François Bilodeau e colaboradores estudaram a síntese de C_{60} e outras moléculas de fulerenos via dissociação de C_2Cl_4 . O reator estudado é esférico, refrigerado com água e equipado com uma tocha de plasma CC de arco não transferido, sendo que o C_2Cl_4 foi introduzido diretamente no jato de plasma. Os resultados mostraram alta produção de fulerenos (Bilodeau, 1997).

O trabalho desenvolvido por B. Todorović-Markovic e colaboradores estudou a síntese de fulerenos a partir de grafite com

partículas de diferentes diâmetros. A síntese foi conduzida em reator de plasma RF. Os resultados mostraram que as partículas com diâmetro menor têm melhor evaporação no plasma e conseqüentemente maior é o rendimento dos fulerenos (Todorović-Marković, 2006).

2.5 Nanotubos de carbono

Há cerca de 30 anos atrás só eram conhecidas duas estruturas ordenadas de carbono: o diamante e a grafite. No início da década de 80 os fulerenos foram descobertos por Kroto e Smalley (Kroto, 1985) e desde então a intensa busca por outras estruturas fechadas de carbono levou a descoberta dos nanotubos de carbono por Sumio Iijima (Iijima, 1991). Desde a sua descoberta, os nanotubos têm atraído grande interesse devido as suas extraordinárias propriedades mecânicas, elétricas e óticas (Chen, 2009).

Os nanotubos de carbono são constituídos apenas por carbono e apresentam organização espacial bem definida, como se fossem folhas de grafeno enroladas em forma cilíndrica e oca. O seu diâmetro é da ordem de poucos nanômetros e o seu comprimento pode chegar a vários micrometros. As paredes dos nanotubos de carbono são formadas por átomos de carbono ligados entre si em arranjos hexagonais com configuração sp^2 . Os extremos destes tubos ficam fechados por estruturas tipo fulerenos (Dresselhaus, 2005).

Os nanotubos de carbono podem ser de parede simples, mais conhecidos como SWCNTs (single-walled carbon nanotubes) ou de paredes múltiplas chamados de MWCNTs (multi-walled carbon nanotubes). Os MWCNTs são constituídos de várias camadas concêntricas de nanotubos de carbono de parede simples com diferentes diâmetros. Por outro lado, os SWCNTs são formados por uma única folha de grafeno enrolada e conseqüentemente são muito mais finos que os MWCNTs (Dresselhaus, 2005). A figura 10 mostra um exemplo de SWCNTs e de MWCNTs.

Os SWCNTs são de maior importância, devido às suas extraordinárias propriedades e perspectivas de aplicação, porém são mais difíceis de serem obtidos. São caracterizados por apresentar fortes ligações covalentes no seu arranjo estrutural e propriedades como: elevada resistência a tração, alta condutividade térmica e propriedades eletrônicas, além da presença de nanoporos (Niyogi, 2002; Numa, 2007).

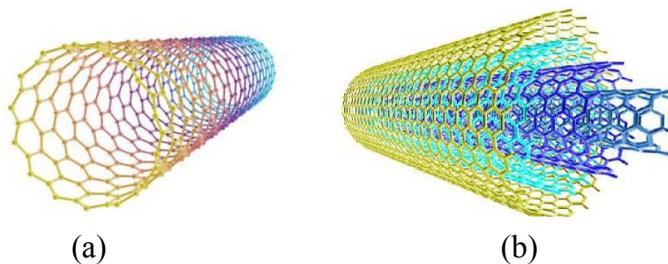


Figura 10: Nanotubos de carbono: (a) parede simples (SWCNTs)
(b) paredes múltiplas (MWCNTs)

A maioria das propriedades dos SWCNTs depende do seu diâmetro e ângulo *chiral*, também chamado helicidade. Estes dois parâmetros diâmetro e helicidade são definidos pelos dois índices de Hamada (n,m). Como é mostrado na figura 11, um SWCNT pode ser construído por uma folha de grafeno enrolada de tal forma, que coincidam dois sítios cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal. O vetor C chamado *chiral*, que define a posição relativa dos dois sítios é definido mediante dois números inteiros (n,m) e pelos vetores unitários da rede hexagonal a_1 e a_2 ($C = na_1 + ma_2$). Um tubo é chamado *armchair* se $n = m$, e *zigzag* quando $m = 0$. Em todos os outros casos ($n \neq m \neq 0$) os tubos são chamados *chiral* e estão definidos pelo ângulo de helicidade θ . Se θ varia de 0° a 30° podemos gerar tubos partindo do tipo *armchair* até o *zigzag* como limites, passando pelos tubos *chiral* (Romero, 2002b).

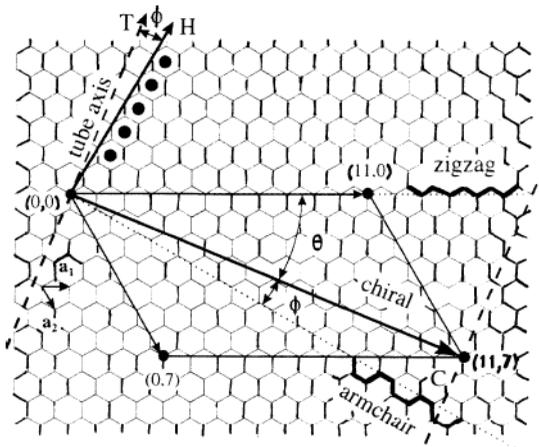


Figura 11: Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafeno (Romero, 2002b)

A construção de um nanotubo enrolando uma folha de grafeno na direção do vetor *chiral* C de tal modo que a origem $(0,0)$ coincida com seu extremo $(11,7)$. Se o enrolamento fosse na direção das linhas pontilhadas, teríamos tubos *armchair* e *zigzag*. Todos os outros tubos *chiral*, são gerados pelo ângulo de helicidade ϕ medido a partir da direção *armchair*, ou pelo ângulo θ medido a partir da direção *zigzag* ($\phi = 30^\circ - \theta$). As linhas tracejadas são perpendiculares à C e indicam a direção do eixo do tubo definida pelo vetor T . O vetor H é perpendicular à direção *armchair*, indicando a direção dos hexágonos mais próximos marcados com pontos grandes. O ângulo entre T e H também é ϕ (Romero, 2002b). Na figura 12, são mostrados os três tipos de tubos mencionados.

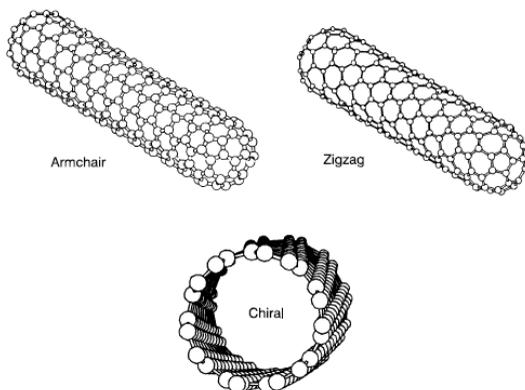


Figura 12: Conformação de nanotubos de carbono (a) *armchair* (b) *zig-zag* (c) *chiral* (Romero, 2002b)

A quiralidade pode ser entendida comparando-se um nanotubo de carbono com uma folha de papel: quando se enrola a folha de papel, se ela não estiver perfeitamente alinhada, sobrarão pontas nas duas extremidades. O mesmo acontece com os nanotubos, que podem ser comparados com folhas de grafeno enroladas. O ângulo com que essas "pontas" saem pelas extremidades do nanotubo é conhecido como ângulo quiral, e pode variar de 0° (*zig-zag* – nanotubo perfeitamente enrolado) a 30° (*armchair*) baseando-se na geometria das ligações de carbono na circunferência do nanotubo (Romero, 2002b).

A quiralidade dos nanotubos de carbono tem influência significativa sobre as suas propriedades, em especial nas propriedades eletrônicas, podendo ser condutores ou semicondutores dependendo da quiralidade do tubo (Romero, 2002b). Todos os nanotubos do tipo *armchair* são condutores, enquanto que o *zig-zag* pode ser condutor ou semicondutor.

Os nanotubos de carbono são materiais extremamente resistentes. Para nanotubos sem defeitos espera-se que sua resistência máxima à tração chegue a aproximadamente 300 GPa, ou seja, entre 10 e 100 vezes maior que a do aço por uma fração de peso. Os nanotubos de carbono também possuem a característica de absorver um alto grau de deformação e retornar a sua forma original.

2.5.1 Métodos de obtenção e mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono

Para que parâmetros como quiralidade e diâmetro dos nanotubos possam ser controlados, em especial para os SWCNTs é de fundamental importância compreender o seu mecanismo de formação (Jin, 2008a). Em geral, a síntese de nanotubos de carbono ocorre na presença de um metal catalisador. Quando carbono é dissolvido em nanopartículas de um metal de transição, geralmente Ni/Co, Ni/Y, Rh/Pt ou Fe é formada uma rede cilíndrica grafitica com comprimento na ordem de micrometros e diâmetro na ordem de nanômetros (Niyogi, 2002). Cálculos teóricos indicam que o menor diâmetro possível para que a estrutura de um nanotubo (SWCNT) seja estável é 0,4 nm (Guan, 2008).

O metal catalisador pode estar como um filme depositado previamente sobre o substrato ou pode ser inserido durante o processo na forma de vapor de solução contendo o metal. O metal catalisador deve formar nanopartículas para promover o crescimento dos nanotubos de carbono. O diâmetro dos nanotubos está diretamente ligado ao diâmetro das nanopartículas metálicas e o tamanho e a forma das nanopartículas mostram influência direta nas suas propriedades físico-químicas (Zhang, 2004).

Estudos sobre o crescimento não catalítico de SWCNTs e de outras nanoestruturas de carbono também tem fundamental importância. Após a descoberta dos SWCNTs, Endo e Saito propuseram um mecanismo de crescimento de nanotubos de carbono sem catalisador onde agregados de carbono (em especial dímeros C_2) poderiam ser permanentemente incorporados à rede de carbonos (Endo, 1992; Saito, 1992).

O crescimento interno dos nanotubos sintetizados sem metal catalisador também foi investigado através de irradiação energética ou calor, onde moléculas de fulerenos encapsuladas na cavidade de um nanotubo de carbono poderiam coalescer e formar um novo SWCNT. Essas reações são difíceis de serem acompanhadas e controladas, devido à rapidez com que se formam os nanotubos (Jin, 2008a).

Diversas técnicas têm sido estudadas para a síntese dos nanotubos de carbono, entretanto problemas como a produção em larga escala e as etapas de purificação que podem muitas vezes danificar a estrutura dos nanotubos e conseqüentemente alterar as suas propriedades, ainda são freqüentes (Hata, 2004; Jin, 2008b). As principais técnicas continuam sendo a ablação por laser e a descarga por arco. Ambas as técnicas são

capazes de produzir tanto nanotubos de parede simples como de paredes múltiplas e continuam sendo utilizadas até hoje. A ablação por laser não é capaz de produzir nanotubos em grandes quantidades, o que é possível se obter com o método de descarga por arco, entretanto, simultaneamente, também é produzida grande quantidade de outras estruturas de carbono e carbono amorfo que exigem uma fase de purificação. Mesmo assim, o método de descarga por arco permite a obtenção de SWCNTs com menos defeitos estruturais se comparado aos métodos que usam menores temperaturas (Keidar, 2007).

O método de deposição química a vapor (CVD) vem sendo amplamente utilizado no crescimento de nanotubos de carbono, pois permite melhor controle da síntese em temperaturas menores se comparadas a outros métodos.

Além dos métodos descritos acima, o plasma térmico é uma das ferramentas mais precisas e eficientes na obtenção de nanotubos de carbono, entretanto a nucleação e o crescimento dos nanotubos no plasma ainda não é bem compreendida (Keidar, 2007). A seguir é feita uma revisão bibliográfica de trabalhos que utilizam o plasma térmico na síntese de nanotubos de carbono.

T. Ohishi e colaboradores estudaram um método de obtenção de nanoestruturas de carbono como nanotubos e nanofibras de carbono através de jato de plasma. Como resultados foram produzidas numerosas nanoestruturas sendo que melhores resultados foram obtidos com injeção de Ni em pó no sistema em comparação com a produção usando somente a mistura CH_4/H_2 . Fatores como a injeção de Ni e o mecanismo de produção das nanoestruturas são discutidos no trabalho (Ohishi, 2008).

Um sistema de plasma de microondas acoplado ao método CVD foi estudado por Chien-Chao Chiu para a obtenção de nanotubos de carbono. O gás precursor utilizado foi o metano e foi observado o crescimento de longos nanotubos com comprimento de 0,3 mm e alta densidade de SWCNTs. O espectro Raman da amostra revelou alta cristalinidade (Chiu, 2008).

M. Bystrzejewski e colaboradores produziram SWCNTs e MWCNTs através de plasma térmico CC. Foi observado que a produção depende da atmosfera do plasma e da catálise. Amostras de MWCNTs foram sintetizadas sem catalisador, enquanto SWCNTs foram produzidos somente na presença do catalisador (Ni/Ce). Além disso foi observado que a adição de hidrogênio no sistema melhora significativamente o rendimento da reação (Bystrzejewski, 2008).

D. Harbec e colaboradores estudaram a produção de nanotubos de carbono através de uma tocha de plasma CC de arco não transferido usando argônio como gás de plasma. O material precursor utilizado foi o tetracloroetileno e a erosão dos eletrodos de tungstênio da tocha foi utilizada como fonte de vapor de metal para a nucleação *in situ* de nanopartículas catalíticas dentro do jato de plasma. Estudos foram realizados para avaliar a influência dos diferentes parâmetros operacionais sobre a produção de nanotubos de carbono. A diminuição da pressão do reator de 0,66 a 0,26 atm conduz a um aumento de 22 % no rendimento da reação, além disso, quando a vazão de tetracloroetileno é aumentada de 0,05 a 0,15 mol.min⁻¹, o rendimento da reação aumenta de 38,6 para 53,7 % em peso (Harbec, 2007).

Nanotubos de carbono de alta pureza foram sintetizados por decomposição do metano utilizando um jato de plasma de alta temperatura (5.000-20.000 K) no trabalho realizado por Choi S.I. e colaboradores. Neste trabalho, o jato de plasma é gerado por uma tocha de plasma CC de arco não transferido, na qual uma mistura de argônio e hidrogênio é usado como gás de plasma e níquel em pó como metal catalisador. Os resultados das análises do material mostra a produção de MWCNTs de alta pureza (Choi, 2006).

Pacheco A.P.J. e colaboradores estudaram a síntese de nanotubos de carbono através de plasma térmico utilizando misturas de gases argônio/acetileno e argônio/metano como fonte de carbono e ferroceno e óxido de cério como catalisadores. Esses catalisadores foram introduzidos no plasma na forma de pó e/ou em estado gasoso e sua taxa de alimentação foi fixada juntamente com algumas outras condições operacionais, tais como a potência do plasma, a vazão do gás e a pressão do reator. Vários testes foram realizados em diferentes condições operacionais e os produtos foram analisados usando técnicas de XRD e MET a fim de caracterizar a estrutura morfológica de suas amostras (Pacheco, 2004).

A nucleação e o crescimento de MWCNTs alinhados foram estudadas por Chris Bower e colaboradores. Um sistema de plasma de microondas acoplado ao método CVD foi utilizado como ferramenta de obtenção dos MWCNTs. Foi observado que os nanotubos nucleiam e crescem a partir do catalisador cobalto depositado sobre um substrato de silício, sendo que o diâmetro e o comprimento dos nanotubos dependente do tamanho das partículas de cobalto. Além disso, foi observado que os nanotubos crescem inicialmente em um ritmo muito acelerado e constante ($\sim 100 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$) e diminui acentuadamente quando

as partículas do catalisador tornam-se totalmente encapsuladas pelos nanotubos. O trabalho propõe um modelo detalhado para explicar essas observações experimentais sobre a nucleação e o crescimento dos nanotubos (Bower, 2000).

Um reator de plasma foi utilizado para a obtenção de MWCNTs a partir de uma mistura de metano e hidrogênio no trabalho desenvolvido por Lance Delzeit e colaboradores. As amostras cresceram em substratos de silício com multicamadas de catalisadores Al/Fe. Os resultados mostraram que os nanotubos são alinhados verticalmente e o alinhamento é melhor do que o comumente observado (Delzeit, 2002).

2.6 Caracterização de materiais carbonosos

Após a obtenção das diferentes estruturas de carbono é necessário uma etapa de caracterização para a obtenção de informações sobre o grau de pureza, ordenamento, distribuição de diâmetros entre outras propriedades. As técnicas comumente utilizadas são as de visualização nanoscópicas, que permitem a visualização de materiais com resolução em escala nano. Entre essas técnicas destaca-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG). A microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) são importantes técnicas de caracterização e se complementam na determinação de informações morfológicas e estruturais gerais.

Na microscopia eletrônica a radiação empregada é a de feixe de elétrons, sendo ele refratado por meio de lentes eletrônicas. O microscópio eletrônico produz aumentos úteis de até 600.000 vezes, sendo seu poder de resolução cerca de 100 vezes maior que o do microscópio de luz. A melhoria da resolução do microscópio eletrônico está diretamente relacionada ao curto comprimento de onda apresentado pelos raios eletrônicos utilizados para ampliar o “*espécimen*” e a uma maior abertura numérica obtida em função da diminuição da distância focal (Galletti, 2003).

Deve-se destacar que essas técnicas são complementares e cada uma delas tem seu campo específico de aplicação. Em relação à principal potencialidade de cada uma, pode-se afirmar que MEV e FEG, por apresentar excelente profundidade de foco, permitem análises com grandes aumentos de superfícies irregulares, como superfícies de fratura. A microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de

defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, diâmetros e defeitos.

Essas técnicas permitem a diferenciação de materiais carbonosos principalmente através da morfologia desses materiais.

Entre as técnicas espectroscópicas, a espectroscopia Raman é a mais valiosa e tem proporcionado informações importantes sobre a estrutura dos materiais, possibilitando diferenciar fulerenos, nanotubos, diamante, grafite e carbono amorfo. Todas as formas alotrópicas de carbono, como fulerenos, carbono amorfo, nanotubos de carbono e diamante, são ativas na espectroscopia Raman, sendo a posição, largura e a intensidade relativa das bandas modificadas de acordo com a forma de carbono (Lobo, 2005).

O efeito Raman consiste no espalhamento da luz incidente que, após o processo de interação com os átomos do meio espalhador, pode apresentar frequências maiores e menores que a original. Em geral usa-se luz visível de comprimento de onda conhecido, cuja frequência é muito maior que a das vibrações do átomo. A frequência vibracional é obtida da diferença entre as frequências da radiação incidente e da radiação espalhada, sendo que essa diferença constitui o espectro Raman (Skoog, 1992).

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais carbonosos, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. Com recursos de micro focalização, as investigações são bastante precisas, identificando as diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor as amostras. De acordo com as suas possíveis aplicações, uma precisa caracterização dos materiais carbonosos se faz necessária, de preferência por métodos não destrutivos, com análises não somente quanto a sua heterogeneidade, mas também quanto a sua forma estrutural (Lobo, 2005).

Além do Raman, a espectroscopia atômica de raios-X é utilizada como uma técnica complementar na caracterização de materiais cristalinos.

Freqüentemente, a espectrometria de massas é utilizada especificamente na caracterização de fulerenos permitindo verificar o número de átomos de carbono que constitui a molécula.

Para determinar as propriedades ácidas e básicas da superfície de carvões ativados (CA) é comumente utilizado o método proposto por Boehm (Bandosz, 1992). O método é baseado na titulação ácido/base de centros ácidos e básicos presentes na superfície do negro de carbono. A

metodologia utilizada baseia-se no uso de reações químicas para caracterização dos oxigênios quimissorvidos na superfície do CA, como grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas (Guilarduci, 2006). Estes grupos reagem com diferentes bases em uma típica reação de neutralização: ácidos carboxílicos podem ser neutralizados pela reação com NaHCO_3 ; ácidos carboxílicos e lactonas são neutralizados com Na_2CO_3 e todos estes grupos mais os fenóis podem ser neutralizados por NaOH . O número de sítios com caráter básico pode ser avaliado utilizando-se HCl . O Na_2CO_3 reage com grupos carboxílicos e lactonas e a diferença entre a quantidade de grupos determinados na experiência com NaOH e Na_2CO_3 indica o número de grupos fenólicos na superfície do negro de carbono. Similarmente, o NaHCO_3 reage somente com grupos carboxílicos, e a diferença entre a quantidade de grupos determinados na experiência com Na_2CO_3 e NaHCO_3 indica o número de grupamentos lactônicos. O número de grupamentos de ácidos carboxílicos foi encontrado diretamente da experiência realizada com NaHCO_3 (titulação Boehm). O método de Boehm fornece informações qualitativa e quantitativa sobre a superfície do negro de carbono, entretanto, as informações sobre os grupos ácidos são limitadas a compostos tais como fenóis, lactonas e ácidos carboxílicos (Guimarães, 2006).

A fim de avaliar as características superficiais de amostras de carbono é utilizada a técnica da fisissorção, que permite a determinação da área superficial específica, diâmetro de poros, distribuição do tamanho dos poros e volume de poros.

2.7 O carbono como adsorvente

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados em processos de adsorção. A alta capacidade de adsorção do carvão ativado é atribuída à grande área de superfície, estrutura de micro poros e sua distribuição, alto grau de reatividade superficial, que surge da complexidade dos grupos químicos de superfície, entre outros (Al-Degs, 2000; Özacar, 2004; Özcan, 2004; Tamai, 1999).

Nos processos de adsorção sólido/líquido, a capacidade do carvão ativado depende de fatores como a natureza física da estrutura do adsorvente (poros, grupos funcionais), da natureza do adsorbato, polaridade, peso molecular e ainda de condições como pH, força iônica e concentração do adsorbato. Importante também é a natureza do precursor do carvão ativado, solubilidade e disponibilidade de oxigênio

(Dabrowski, 2005). Em particular, na adsorção de corantes, a capacidade do carvão ativado é maior quanto maior for a aromaticidade e o tamanho molecular e quanto menor a polaridade da cadeia do corante (Lee, 2006; Nouri, 2004).

Todo carvão ativado apresenta estrutura porosa, normalmente com pequenas quantidades de heteroátomos quimicamente ligados. Além disso, pode conter aproximadamente 20 % em massa de matéria mineral que normalmente é mostrada como conteúdo de cinzas (Dabrowski, 2005).

Entre as características do carvão ativado, a heterogeneidade superficial é um dos fatores que contribuem para as ótimas propriedades de adsorção e pode ser classificada em geométrica e química. A heterogeneidade geométrica é o resultado de diferentes tamanhos e formas dos poros e a heterogeneidade química é associada à presença de impurezas e aos diferentes grupamentos funcionais presentes, principalmente aqueles que contêm oxigênio (Dabrowski, 2005).

Antes da utilização do carvão ativado em processos de adsorção, é importante realizar a ativação do material, que tem por objetivo a formação da estrutura porosa, além de aumentar a área superficial (Nouri, 2004). O processo pode ser químico ou físico. As vantagens da ativação química incluem rendimento de 30 % de massa a mais em comparação à ativação física, simplicidade do método, nenhuma necessidade de carbonização prévia da matéria-prima e temperaturas mais baixas de ativação (Dabrowski, 2005).

Dependendo da natureza da matéria-prima e por ajuste das condições reacionais no processo de ativação, diferentes tamanhos de poros podem ser obtidos (Dabrowski, 2005). A IUPAC classifica os poros em três grupos de acordo com o tamanho: microporos (< 2 nm), mesoporos (entre 2-50 nm) e macroporos (> 50 nm) (Gurses, 2003; Namane, 2005).

As propriedades de adsorção do carvão ativado são determinadas primeiramente em função da estrutura química. A presença de microporos influencia substancialmente as propriedades de adsorção porque a quantidade adsorvida na superfície de macroporos é desprezível em comparação aos microporos (Avom, 1997). A determinação do tamanho e volume dos poros é importante, pois indica a quantidade de poros disponíveis para a adsorção de moléculas com tamanho conhecido (Pelekani, 2000).

A presença de grupamentos contendo oxigênio e hidrogênio na superfície do carbono afeta fortemente as propriedades de adsorção.

Grupos oxigenados são os mais comuns (Díaz, 2005). A origem destes grupos de superfície pode ser a matéria-prima original, o processo de ativação ou a introdução depois da preparação por posterior tratamento (Dabrowski, 2005).

Grupos funcionais e elétrons deslocalizados são fatores que determinam o caráter químico (ácido ou básico) da superfície do carvão ativado, uma vez que o oxigênio pode estar presente sob várias formas como grupos carboxílicos, fenóis, lactonas, aldeídos, cetonas, quinina, hidroquinonas, anidridos e éteres. Alguns destes grupos como carbonila, carboxila e hidroxila de fenóis apresentam caráter ácido. Outros como pirona e estruturas de quinona, respondem pela natureza básica da estrutura do carvão (Dabrowski, 2005). Esta diversidade de grupamentos faz com que o carvão ativado seja um adsorvente mais versátil que outros adsorventes (Al-Degs, 2000).

Sendo assim, devido à presença de grupamentos ácidos e básicos simultaneamente, a superfície do carvão apresenta na maioria das vezes caráter anfótero e com isso suas propriedades de superfície podem ser influenciadas pelo pH da fase líquida no processo de adsorção (Dabrowski, 2005).

2.8 Processos de adsorção

Entre todos os métodos físico-químicos de descolorização de efluentes, a adsorção sólido/líquido é uma das técnicas mais promissoras e efetivas na remoção de corantes não biodegradáveis e que apresentam alta estabilidade molecular (Otero, 2003; Juang, 2001). Além dos corantes, sólidos suspensos, odores, matéria orgânica e óleos também podem ser removidos (Juang, 2001). Processos de adsorção bem projetados resultam em um efluente de alta qualidade após o tratamento (Ho, 1999).

As vantagens em relação a outros métodos incluem: a remoção completa de corantes tanto de soluções diluídas quanto de concentradas, simplicidade de operação, baixo custo quando comparado a outros métodos, biodegradabilidade dos adsorventes, entre outros (Arami, 2005; Chakraborty, 2005; Malik, 2003).

O termo sorção é uma expressão geral para processos que envolvem o acúmulo de substâncias que migram de uma fase para outra, principalmente quando a fase receptora for um sólido. Dois processos incluem a sorção de componentes: a absorção e a adsorção.

A adsorção é a remoção seletiva de um componente ou impureza em solução, por contato do fluido com uma superfície sólida (Ko, 2003). É caracterizada pelo acúmulo da substância em uma superfície. O processo inverso é a dessorção e ocorre sob condições diferentes da adsorção. A dessorção pode ocorrer por adição de solvente orgânico e mudanças na temperatura e pH.

Os adsorventes em geral são altamente porosos e apresentam área de superfície adequada para a adsorção (Mak, 2004) e a capacidade de adsorção depende de fatores como temperatura, pH, natureza do adsorbato e do adsorvente, concentração inicial do adsorbato, pressão do gás, interações entre adsorvente e adsorbato, área e tamanho da partícula do adsorvente, tempo de contato, presença de sais inorgânicos entre outros (Robinson, 2001).

Na adsorção de corantes a intensidade da adsorção depende da estrutura do corante, da natureza e posição dos substituintes na molécula, do grupo cromóforo e da solubilidade (Basibuyuk, 2003). As interações entre corantes e superfícies sólidas podem envolver a formação de ligações covalentes ou forças físicas como Van der Waals ou eletrostáticas (Wu, 1997). Se entre a superfície do adsorvente e do adsorbato atuarem forças físicas como Van der Waals, a adsorção é denominada física ou fisissorção. Neste caso, o calor de adsorção é baixo, uma vez que as moléculas estão fracamente unidas à superfície e comparável ao calor de vaporização do adsorbato, geralmente na ordem de poucos quilojoules. Quando as moléculas do adsorbato reagirem quimicamente com a superfície do adsorvente, a adsorção é denominada química ou quimissorção. Este fenômeno de superfície envolve a quebra e formação de novas ligações e o calor de adsorção é mais elevado, geralmente na mesma ordem de grandeza dos calores de reação.

2.8.1 Equilíbrio de adsorção

Nos processos de adsorção o equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de soluto adsorvido sobre o adsorvente é igual à quantidade dessorvida. Quando o equilíbrio for atingido, a concentração do soluto na fase líquida e na fase sólida permanece constante (Allen, 2003).

A condição de equilíbrio de adsorção é descrita através de gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvida com a concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio. Estes gráficos são denominados de isotermas de adsorção e refletem a capacidade de adsorção do adsorvente pelo soluto sob determinadas

condições experimentais em que o processo é submetido. Em geral, as isotermas são descritas e baseadas em modelos matemáticos e são uma simplificação do quadro de adsorção e dessorção. Relatam os dados experimentais com equações simples e parâmetros empíricos (Chakraborty, 2005). Dois desses modelos são descritos a seguir e são os mais utilizados para descrever processos de adsorção.

2.8.1.1 Isoterma de Langmuir

A equação de Langmuir é baseada em um modelo teórico e assume que a máxima adsorção ocorre em uma monocamada saturada com moléculas de adsorbato na superfície do adsorvente que é energeticamente homogênea (Namane, 2005). A formação da monocamada depende da suposição que as forças intermoleculares diminuem com a distância e com isso só deve ocorrer uma única camada de soluto adsorvido (Özcan, 2004). Além disso, segundo o modelo de Langmuir, a adsorção acontece em sítios específicos e igualmente disponíveis para a adsorção (Walker, 2001). Todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme. Uma molécula se liga a um sítio independentemente se os demais estão ocupados ou não. Teoricamente, o adsorvente tem capacidade finita pelo adsorbato (Özcan, 2004). Uma vez que a molécula do corante ocupa um sítio, nenhuma adsorção adicional pode acontecer (Allen, 2003; Nouri, 2004; Özacar, 2004). Então teoricamente, um valor de saturação é alcançado quando todos os sítios da superfície do adsorvente disponíveis para adsorção possuem moléculas de soluto adsorvido (Özcan, 2004). A isoterma de Langmuir considera a superfície do adsorvente homogênea e assume energias de adsorção idênticas para cada molécula de adsorbato (Choy, 1999).

O modelo de Langmuir é descrito através da equação 13 e pode ser utilizado na adsorção de corantes, metais e outras moléculas em superfícies de materiais adsorventes.

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (\text{Eq. 13})$$

Nesta equação, q_e (mol.g^{-1}) representa a quantidade de soluto na fase sólida no equilíbrio, C_e (mol.L^{-1}) é a concentração da fase líquida no equilíbrio, K_L ($\text{dm}^3.\text{g}^{-1}$) e a_L ($\text{dm}^3.\text{mol}^{-1}$) são as constantes de Langmuir e estão relacionadas com a capacidade e energia de adsorção, respectivamente (Namasivayam, 2002; Sivaraj, 2001). Valores

negativos para as constantes de Langmuir demonstram a insuficiência deste modelo para explicar o processo de adsorção.

As constantes K_L e a_L são avaliadas através da linearização da equação de Langmuir, conforme a equação 14.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (\text{Eq. 14})$$

Através de um gráfico de (C_e/q_e) contra C_e é possível obter o valor de K_L a partir do coeficiente linear da reta $(1/K_L)$ e a_L a partir do coeficiente angular da reta (a_L/K_L) . A relação $(K_L/a_L = Q)$, onde Q (mol.g^{-1}), representa a capacidade máxima de adsorção em uma monocamada (Allen, 2003; Choy, 1999).

2.8.1.2 Isoterma de Freundlich

A expressão da isoterma de Freundlich é uma equação exponencial empírica que considera energias superficiais heterogêneas (Namane, 2005; Özacar, 2003). Sendo a superfície heterogênea, os sítios de adsorção têm energias de adsorção diferentes e por isso nem sempre estão disponíveis. A energia de adsorção sofre variação em função da cobertura de superfície (Walker, 2001).

Esse modelo descreve um processo reversível e não fica restrito à formação de uma monocamada (Özcan, 2004). Sendo assim, assume-se que um aumento na concentração do adsorbato provoca um aumento na quantidade adsorvida sobre a superfície do adsorvente. Teoricamente, usando essa expressão, uma quantidade infinita de adsorção pode acontecer (Allen, 2003).

A expressão da isoterma de Freundlich está representada na equação 15, onde q_e (mol.g^{-1}) representa a quantidade de soluto na fase sólida no equilíbrio, C_e (mol.L^{-1}) é a concentração da fase líquida no equilíbrio, K_F ($\text{dm}^3.\text{g}^{-1}$) é um indicador da capacidade de adsorção e n reflete a intensidade de adsorção de acordo com a teoria de Freundlich (Al-Ghouti, 2003; Arami, 2005; Namasivayam, 2002). Em geral K_F avalia o aumento da capacidade de adsorção do adsorvente para um aumento na concentração do corante (Namasivayam, 2002). Tanto K_F quanto n são constantes empíricas de Freundlich obtidas através da linearização da equação 15 demonstrada na equação 16 (Al-Ghouti, 2003; Özacar, 2003).

$$Q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. 15})$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq. 16})$$

Um gráfico de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ possibilita encontrar os valores de K_F e n através dos coeficientes linear e angular, respectivamente.

2.8.2 Estudos cinéticos

Processos de adsorção são extensamente utilizados na remoção de contaminantes de efluentes domésticos e industriais (Porter, 1999). A eficiência destes processos requer dados de equilíbrio para uso em modelos cinéticos de transferência de massa que podem ser utilizados para prever o desempenho do processo sob determinadas condições operacionais (Allen, 2003).

É compreensível que calcular e entender os parâmetros cinéticos seja importante em processos de adsorção, pois além de descrever o tempo necessário para remover os contaminantes, a quantidade adsorvida e o tempo de residência do adsorbato na interface sólido-líquido, permite ainda calcular a velocidade de adsorção (Ho, 1999).

Todas as informações cinéticas fornecidas permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade, que está diretamente relacionada com as interações adsorvente/adsorbato e pode ser parcialmente caracterizada pela energia de ativação do processo e pelo efeito da temperatura sobre a velocidade.

Considerando também que dados termodinâmicos só provêm informações sobre o estado final de um sistema, é de interesse para muitos aspectos da química de superfície entender desde os mecanismos de adsorção/dessorção até problemas mais práticos como catálise, corrosão e remoção de poluentes de soluções (Azizian, 2004).

Para isso, foram sugeridos diversos modelos cinéticos. Os mais empregados são a equação de Lagergren ou pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem.

2.8.2.1 Pseudoprimeira ordem

A primeira equação de taxa estabelecida para um sistema de adsorção sólido/líquido foi a de Lagergren, também chamada de pseudoprimeira ordem. É amplamente utilizada em processos de

adsorção do soluto de uma solução líquida e é baseada na capacidade de adsorção do sólido (Aksu, 2000; Azizian, 2004).

O modelo de Lagergren assume que a taxa de variação da captação do soluto com o tempo é diretamente proporcional a diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo (Shawabkeh, 2003). A equação 17, também conhecida como equação de Lagergren é a mais utilizada em processos de adsorção.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{Eq. 17})$$

Na equação q_e (mol.g^{-1}) é a concentração da fase sólida no equilíbrio, q_t (mol.g^{-1}) é a concentração da fase sólida em um determinado tempo, t (min) é o tempo e K_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudoprimera ordem.

Se os dados se ajustam a este modelo, um gráfico $\ln(q_e - q_t)$ versus t deve fornecer uma reta com coeficiente angular $-K_1$ e coeficiente linear $\ln q_e$.

2.8.2.2 Pseudosegunda ordem

O modelo cinético de pseudosegunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (Aksu, 2000; Juang, 2001). É descrito através do ajuste dos dados experimentais de acordo com a equação 18. A equação 19 permite o cálculo da taxa inicial de adsorção.

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. 18})$$

$$h_i = k_2 q_e^2 \quad (\text{Eq. 19})$$

Nas equações 18 e 19, K_2 ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade da adsorção de pseudosegunda ordem. Na equação 19, h_i ($\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) é denominada de velocidade inicial de adsorção (Ho, 1999; Özacar, 2004).

Se a cinética de pseudosegunda ordem é aplicável, um gráfico (t/q_e) versus t deve mostrar uma relação linear, com coeficiente linear

$(1/K_2q_e^2)$ e coeficiente angular $(1/q_e)$. O valor da constante (K_2) é obtido através do coeficiente linear da reta (Namasivayam, 2002; Özacar, 2003).

2.9 O hidrogênio

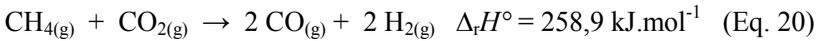
Nos últimos anos temos visto um reconhecimento da necessidade futura de uma economia baseada no hidrogênio. Os benefícios do uso do hidrogênio como combustível são estratégicos e ambientais decorrentes da diminuição da dependência do petróleo e da redução significativa da poluição do ar (Takagi, 2004).

O hidrogênio pode ser produzido em grandes quantidades a partir de fontes primárias constituídas de hidrocarbonetos como combustíveis fósseis, intermediários químicos (produtos de refinarias, amônia e metanol) ou fontes alternativas como biomassa, biogás e resíduos. Entretanto, apesar das diversas maneiras de produzir hidrogênio, apenas algumas são economicamente e tecnicamente viáveis, pois ocorrem emissões de dióxido de carbono (CO_2), o que contribui para o efeito estufa ou o processo produz apenas uma quantidade insignificante de hidrogênio (Khalaf, 2009).

Uma nova alternativa para a produção de hidrogênio é a utilização de plasma térmico como ferramenta para promover a pirólise de hidrocarbonetos, como por exemplo o metano, produzindo essencialmente hidrogênio e carbono. Apesar de o processo consumir grandes quantidades de energia elétrica, o carbono que é o produto secundário do processo, apresenta valor agregado e pode ser utilizado comercialmente. A tecnologia de plasma possui o potencial de reduzir estes pontos negativos do processo convencional já que elimina a produção de CO_2 em operações pirolíticas. Outras vantagens do plasma térmico incluem (Bromberg, 1997):

- a) A alta temperatura, que evita a utilização de catalisadores;
- b) Altas eficiências de conversão;
- c) Mínimo custo (empregando eletrodos metálicos ou de carbono e fontes elétricas simples);
- d) Possibilidade de utilização de uma grande variedade de fontes de hidrogênio, incluindo hidrocarbonetos pesados;
- e) Sem problemas com deterioração e sensibilidade de catalisadores.

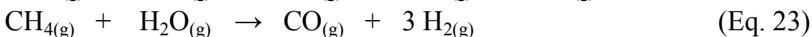
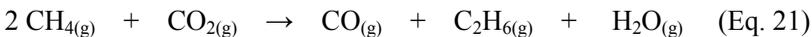
Entre todos os gases que contribuem para o efeito estufa, o CH₄ e CO₂ merecem atenção especial, isso porque a maior fonte geradora desses gases são os processos industriais. O sucesso na pesquisa e desenvolvimento de uma utilização viável para o CH₄ e CO₂, significa a realização de dois objetivos: abrandar o acúmulo de gases do efeito estufa na atmosfera e melhorar a utilização das fontes de carbono. Uma possível utilização do CH₄ e CO₂ é a produção de hidrocarbonetos ou álcoois via gás de síntese ou *syngas* (CO + H₂) como mostra a equação 20 (Eliasson, 2000):



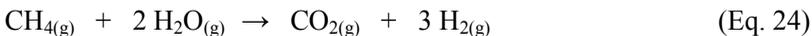
O gás de síntese é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono utilizado como um importante intermediário para a produção de hidrogênio puro e de outros compostos, tais como a amônia. O gás de síntese é também a principal fonte de monóxido de carbono, que é usado em reações de carbonilação (Cormier, 2001).

No entanto, os métodos tradicionais de produção de gás de síntese apresentam desvantagens consideráveis, tais como: o uso de catalisadores e a sua necessidade de regeneração. O plasma térmico é um método alternativo na síntese de hidrocarbonetos e produção de gás de síntese, uma vez que não necessita de catalisadores (Eliasson, 2000).

A formação de CO + H₂ pela equação 20 é uma reação endotérmica e requer uma temperatura elevada para que a condição de equilíbrio seja favorecida. Na reforma do CO₂ e CH₄, todos os átomos de hidrogênio na molécula do CH₄ são substituídos por átomos de oxigênio. Esta é uma reação de elevada intensidade energética. Além disso, reações subseqüentes (equações 21 a 27) requerem energia adicional e o plasma térmico por ser altamente energético, favorece essas necessidades operacionais (Eliasson, 2000).



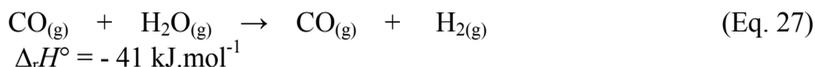
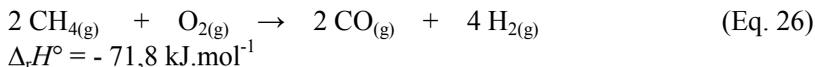
$$\Delta_r H^\circ = + 206 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ = + 164,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ = - 318,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



Um dos principais problemas dos processos tradicionais de formação de gás de síntese, do ponto de vista químico, é a limitação cinética. As baixas taxas de conversão levam a uma única possibilidade de aplicação da tecnologia térmica convencional: o uso de catalisadores para atingir razoáveis níveis de produtividade específica e o tamanho do equipamento adequado à conversão. Além disso, a necessidade de ativar o catalisador em altas temperaturas também provoca limitações no sistema (Demisnky, 2002).

Nesse contexto, o plasma térmico pode melhorar a situação, uma vez que o plasma é uma fonte de alta densidade energética e pode fornecer uma faixa de temperatura ideal para eliminar as limitações cinéticas. A conversão de hidrocarbonetos por plasma térmico demonstra uma alta produtividade específica sem a necessidade do uso de catalisadores e com pequenas instalações, fornecendo valores razoáveis de custo de energia para a produção de hidrogênio em comparação com a tecnologia tradicional (Demisnky, 2002).

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

O objetivo principal desse trabalho é estudar o processo de pirólise do metano e da mistura metano/dióxido de carbono por plasma térmico de argônio, caracterizar os produtos obtidos e avaliar a sua aplicabilidade.

3.2 Objetivos específicos

- Otimizar os parâmetros reacionais, como potência da tocha de plasma, vazão do gás de plasma e vazão do gás a ser degradado estabelecendo as melhores condições experimentais;
- Determinar o efeito da mistura de gases (CO_2/CH_4) no processo de degradação de cada um desses gases;
- Estabelecer as reações químicas do processo via plasma;
- Investigar a viabilidade de produção de hidrogênio através da pirólise do metano e a produção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) através da pirólise da mistura CH_4/CO_2 por plasma térmico de argônio;
- Investigar o rendimento de hidrogênio com a variação da vazão de metano e a influência da variação da vazão do metano na produção de carbono sólido;
- Correlacionar os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização, para melhor compreender o processo de pirólise com a tocha de plasma;
- Correlacionar as variáveis do processo a plasma com a natureza do material obtido;
- Caracterizar os produtos obtidos através das técnicas de espectroscopia Raman, entalpia de combustão, determinação da área superficial específica (BET), volume de poros e diâmetro médio de poros (BJH), determinação de sítios ácidos e básicos, MEV, FEG e MET para os sólidos e CG (cromatografia gasosa) para os gases;
- Promover a ativação química e física do negro de carbono e avaliar seu potencial adsorvente através da adsorção sólido-líquido.

4 Metodologia

4.1 Abordagem geral

A figura 13 mostra, esquematicamente, a seqüência adotada na realização da parte experimental do trabalho.

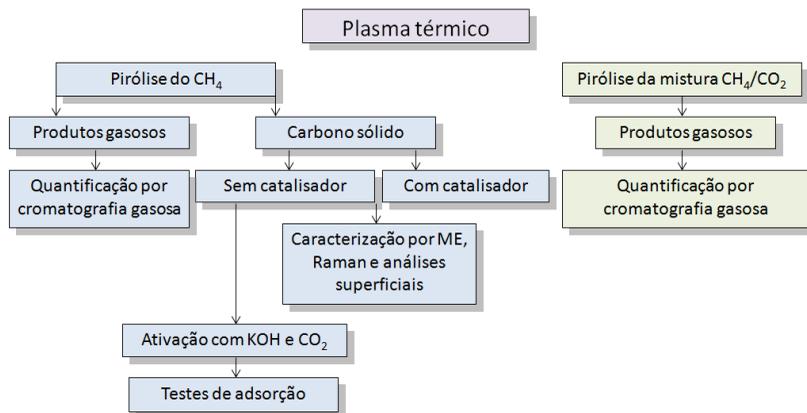


Figura 13: Fluxograma da parte experimental do trabalho

O esquema geral mostra que através do plasma térmico gerado a partir de uma tocha de plasma CC de arco não transferido foram realizados os experimentos de pirólise do CH_4 e da mistura CH_4/CO_2 controlando a potência da tocha e a vazão dos gases. Dois produtos principais foram obtidos a partir dos experimentos com plasma térmico: hidrogênio gasoso, detectado através de cromatografia gasosa e carbono sólido, caracterizado através de MEV, FEG, MET, espectroscopia Raman, área superficial específica (BET), volume de poros, diâmetro médio dos poros (BJH) e titulação de Boehm. O carbono amorfo foi então ativado quimicamente com KOH e fisicamente com CO_2 , a fim de aumentar a sua área superficial e então utilizá-lo em testes de adsorção, para testar o seu potencial adsorvente. A seguir é feita uma descrição detalhada de cada uma das etapas dos experimentos, bem como do sistema utilizado.

4.2 Sistema de plasma: tocha e reator

A figura 14 mostra um esquema do sistema de plasma utilizado neste trabalho para promover a pirólise do CH_4 e da mistura CH_4/CO_2 . O argônio (Ar) usado como gás de plasma foi introduzido na tocha de plasma (P), com vazão (20 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) controlada através de um rotâmetro (R). O arco elétrico entre o cátodo e ânodo foi iniciado por uma descarga de alta tensão gerada por um circuito incorporado numa fonte de corrente contínua (F). A formação do plasma se estabeleceu entre o cátodo e o ânodo sob uma diferença de potencial. Os gases CH_4 e CO_2 foram introduzidos no reator ou câmara de pirólise (C) pela parte inferior, sendo que os produtos gasosos foram coletados em ampolas para gases (figura 18) e seguiram para análise de cromatografia gasosa. O produto sólido (carbono) foi coletado diretamente do reator. Quando os testes foram realizados com catalisadores, um disco de grafite foi inserido no centro do reator, sendo que os catalisadores foram depositados nesse disco de grafite.

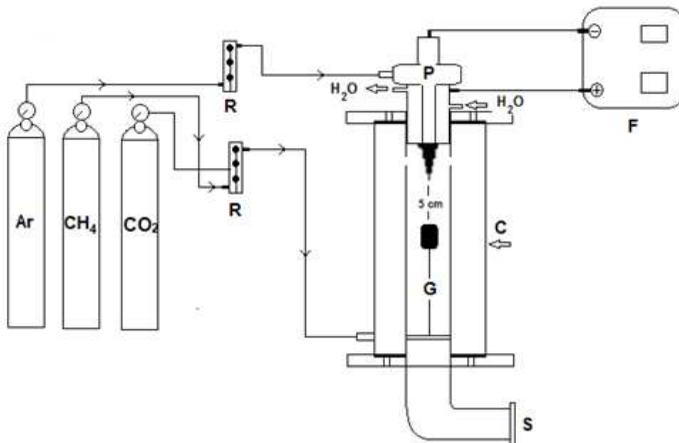


Figura 14: Sistema de reforma por plasma térmico: cilindros de gases: (Ar) argônio, (CO_2) dióxido de carbono e (CH_4) metano, (R) rotômetros, (M) misturador de gases, (P) tocha de plasma, (F) fonte CC, (C) câmara de plasma ou reator, (G) disco de grafite, (S) saída dos gases provenientes da pirólise.

A figura 15 mostra em detalhes a tocha de plasma de arco não transferido usada neste trabalho.

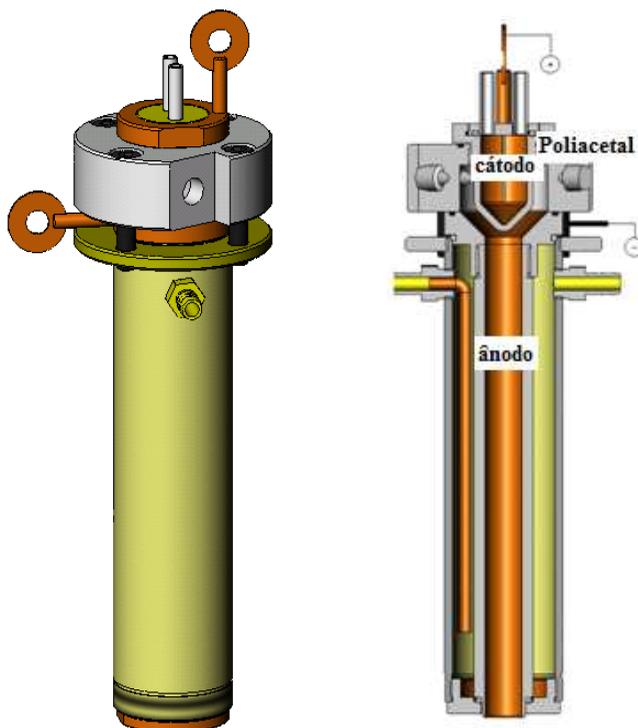


Figura 15: Tocha de plasma CC de arco não transferido

A tocha consiste de um cátodo de cobre (emissor de elétrons) de forma cônica e um ânodo também de cobre em forma de bocal ou canal. O cátodo é encaixado no centro de um disco de poliacetal que serve como isolante dos eletrodos. O argônio responsável pela formação do plasma foi introduzido na tocha através de uma abertura existente no isolante de poliacetal.

O arco elétrico entre o cátodo e o ânodo foi iniciado por uma descarga de alta tensão gerada por um conversor CA/CC WEG, modelo CTW – 02.106/3.4 – V2, cuja entrada é de 380 V (trifásica) e saída de até 460 V. A corrente pode chegar até 106 A. Esse conversor é um exemplo de fonte tiristorizada que além de serem retificadores de

corrente, podem também ser utilizados como controladores da corrente ou tensão média/eficaz num sistema de potência.

O arco elétrico estabelecido entre os eletrodos é forçado através do canal (bocal, *nozzle*) pelo gás de plasma permanecendo estabilizado ao longo do ânodo (canal) da tocha. O gás é aquecido, ionizado e emerge da tocha como um jato de plasma (figura 16) alargando-se ligeiramente, isto é, a tocha exerce o papel de um diafragma, constringindo a coluna do plasma.



Figura 16: Tocha de plasma CC e jato de plasma de argônio

Ambos eletrodos foram refrigerados com água, tendo como objetivo prevenir a erosão causada pelo enorme fluxo de calor proveniente do arco elétrico, que pode atingir até 10.000 K.

A tocha de plasma foi acoplada à parte superior do reator ou câmara de pirólise (figura 17) composta por um *liner* de ferro envolto por uma câmara de ferro. Os gases foram inseridos na parte inferior da câmara onde foram aquecidos passando para dentro do *liner* através de aberturas existentes para entrada dos gases e então, em contato com o plasma, ocorreram as reações de degradação.

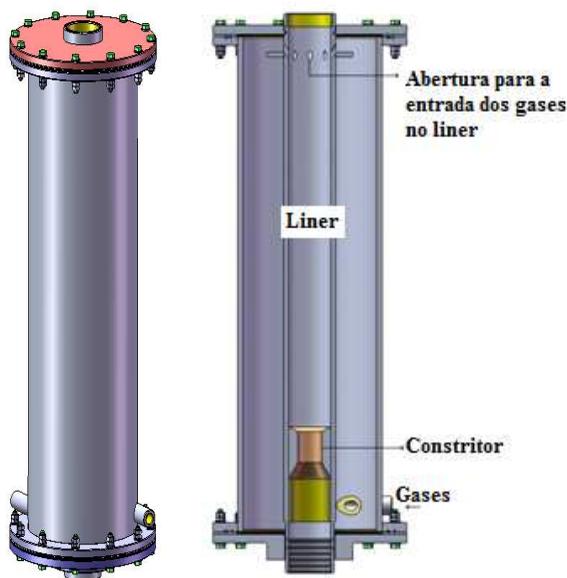


Figura 17: Reator ou câmara de pirólise

Quando os testes foram realizados na presença de catalisadores metálicos, um disco de grafite foi inserido no *liner* próximo ao jato de plasma, sendo que os catalisadores, que no caso da produção de nanotubos de carbono funcionam como nucleadores, foram afixados nesse disco de grafite. A temperatura da parede interior do reator foi determinada por inserção de um termopar do tipo K.

4.3 Experimentos de pirólise

Os experimentos de pirólise foram conduzidos no sistema de plasma descrito no item 4.2. A vazão de argônio utilizada foi constante e igual a $20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, controlada por um rotâmetro. Essa vazão foi otimizada devido a testes que mostraram uma maior estabilidade do jato de plasma com essa vazão. Assim que o argônio foi introduzido na tocha de plasma, a fonte CC foi acionada e o jato de plasma estabelecido. Nesse momento, fez-se a injeção de metano ou da mistura metano/dióxido de carbono pela parte inferior do reator seguindo as vazões descritas na tabela 1. Somente após a observação do equilíbrio

térmico, medido na parede interna do *liner* (aproximadamente 700 °C), fez-se a coleta dos gases provenientes da degradação. Para isso, um amostrador (figura 18) foi acoplado à saída dos gases por 5 minutos. O amostrador foi então fechado para posterior análise de cromatografia gasosa.



Figura 18: Ampola utilizada na coleta dos gases

No momento da coleta foram medidos os valores de corrente e tensão na tocha, a fim de calcular a potência da mesma. Após a coleta dos gases, o sistema foi desligado e resfriado a temperatura ambiente e então foi realizada a coleta da amostra sólida presente no reator. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Tabela 1: Vazão dos gases utilizadas nos experimentos de pirólise

Experimento	Vazão do gás ou mistura gasosa (L.min ⁻¹)	
	CH ₄	CH ₄ :CO ₂
1	1,0	3/1
2	3,0	3/3
3	5,0	3/5
4	7,0	3/7
5	10,0	3/10

4.4 Análise dos gases

A cromatografia é um método analítico que permite a separação de componentes de misturas complexas, no nosso trabalho, misturas gasosas. As amostras gasosas foram analisadas em um cromatógrafo gasoso Varian modelo 450-GC (figura 19), localizado no departamento de química da Universidade Federal de Santa Catarina, laboratório 214. O cromatógrafo é equipado por 3 detectores e 8 colunas de separação, cujas especificações são mostradas nas tabelas 2 e 3 respectivamente.



Figura 19: Cromatógrafo Varian 450-GC

Tabela 2: Especificação dos detectores do cromatógrafo Varian 450-GC

Detector	Gás de arraste/vazão	Gás de combustão	Canal
TCD frontal	N ₂ 20 mL.min ⁻¹	-	Analizador de H ₂
TCD meio	He 20 mL.min ⁻¹	-	Analizador de gases permanentes
FID	N ₂ 15 mL.min ⁻¹	H ₂ – 30 mL.min ⁻¹ Ar sintético 300 mL.min ⁻¹	Analizador de hidrocarbonetos leves

Oito diferentes tipos de colunas são utilizadas na separação dos gases. A especificação de cada coluna e o canal que elas fazem parte estão mostrados na tabela 3.

Tabela 3: Especificação das colunas de separação do cromatógrafo
Varian 450-GC

Coluna	Canal
1,0 m x 1/8" Hayesep Q (divinilbenzeno) 80-100 mesh	Analizador de H ₂
1,0 m x 1/8" Molsieve (peneira molecular) 5Å 80-100 mesh	Analizador de H ₂
0,5 m x 1/8" Hayesep Q 80-100 mesh	Analizador de gases permanentes
0,5 m x 1/8" Hayesep T (metacrilato de etilenoglicol) 80-100 mesh	Analizador de gases permanentes
1,5 m x 1/8" Molsieve 13X 80-100 mesh	Analizador de gases permanentes
13 m x 0,32 mm CP-SIL 5 CB (coluna capilar de dimetilpolisiloxano)	Analizador de hidrocarbonetos leves
50 m x 0,53 mm CP-Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ (coluna capilar de Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄)	Analizador de hidrocarbonetos leves
10 m x 0,32 mm - sílica fundida - desativada	Analizador de hidrocarbonetos leves

O equipamento apresenta três canais distintos, sendo que cada canal é responsável pela entrada, separação e detecção de diferentes grupos de gases. Cada canal é constituído pela válvula de injeção que é responsável pela dosagem de amostra que entra e segue para a coluna; pelas colunas, responsáveis pela separação dos gases e pelo detector, responsável pela detecção dos gases. A dosagem de amostra que entra em cada canal é feita através da válvula específica do canal. O volume de gás que entra no canal 1 é de 1 mL; no canal 2 é igual a 0,5 mL e no canal 3 é igual a 0,01 mL. Os gases analisados em cada canal e seus tempos de retenção são descritos abaixo:

Canal 1: Analisador de H₂

Tabela 4: Gases analisados no canal 1 do cromatógrafo Varian 450-GC

Gás	Tempo de retenção (min)
H ₂	1,63

Canal 2: Analisador de gases permanentes

Tabela 5: Gases analisados no canal 2 do cromatógrafo Varian 450-GC

Gás	Tempo de retenção (min)
CO ₂	2,87
C ₂ H ₄	3,37
C ₂ H ₆	4,29
C ₂ H ₂	5,45
H ₂ S	8,04
O ₂	10,47
N ₂	11,24
CH ₄	12,25
CO	13,52

Canal 3: Analisador de hidrocarbonetos leves

Tabela 6: Gases analisados no canal 3 do cromatógrafo Varian 450-GC

Gás	Tempo de retenção (min)
C6 ⁺	3,51
metano	3,73
etano	4,21
etileno	5,05
propano	7,00
ciclopropano	13,21
propileno	13,55
i-butano	15,37
n-butano	16,12
propadieno	16,98
acetileno	17,61
t-2-buteno	19,79
1-buteno	20,20
i-buteno	20,68
c-2-buteno	21,09
i-pentano	22,04
n-pentano	22,56
butadieno	23,38
propino	23,70
butino	27,77

O canal 1 é equipado por um detector de condutividade térmica (TCD – thermal conductivity detector) responsável pela detecção exclusiva de H₂; O TCD do meio faz parte do canal 2 e detecta os chamados gases permanentes (tabela 5); O canal 3 é equipado por um detector de ionização por chama (FID – flame ionization detector) que analisa hidrocarbonetos leves (tabela 6).

O canal analisador de hidrogênio é uma ferramenta analítica desenvolvida para a determinação de H₂ em matrizes gasosas. A amostra é injetada por meio de uma válvula de amostragem de gás na coluna tipo Hayesep Q. A primeira fração contendo hidrogênio segue para uma segunda coluna do tipo Molsieve e o restante é descartado por um

sistema de ventilação. O hidrogênio é então detectado pelo TCD frontal, cujo gás de arraste é o N_2 .

O canal analisador de gases permanentes é uma ferramenta analítica desenvolvida para a determinação simultânea de O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 e H_2S em matrizes gasosas. A amostra é injetada por meio de uma válvula na série de duas colunas do tipo Hayesep (Q e T). Essas colunas promovem a separação inicial dos gases, sendo que a fração que contém O_2 , N_2 , CO e CH_4 segue para uma coluna do tipo Molsieve e permanece “estacionada” na coluna. A fração contendo CO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 e H_2S segue direto para o TCD sem passar pela coluna do tipo Molsieve que é mantida em *stop-flow* nessa etapa do processo de separação. Após a eluição do H_2S , ocorre a separação dos gases O_2 , N_2 , CO e CH_4 . Todos os gases são detectados pelo TCD do meio, cujo gás de arraste é o Hélio (He).

O canal analisador de hidrocarbonetos leves consiste de uma pré-coluna do tipo CP-Sil 5 CB e de uma coluna capilar de Al_2O_3/Na_2SO_4 . A amostra é injetada na pré-coluna. Os componentes que tem ponto de ebulição abaixo de hidrocarbonetos com seis átomos de carbono são transferidos para a coluna Al_2O_3/Na_2SO_4 , que por ser altamente seletiva separa cada um dos componentes dessa fração gasosa. A fração cujo ponto de ebulição é superior a hidrocarbonetos com 6 átomos de carbono ou mais segue da pré-coluna direto para o FID, resultando num pico que representa a fração com maior ponto de ebulição. Todos os gases são detectados pelo FID, cujo gás de arraste é o nitrogênio.

O H_2 -LH-PG.METH foi o método utilizado nesse trabalho. A temperatura das colunas variou segundo uma rampa de aquecimento (figura 20), sendo a temperatura inicial igual a $50\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos e em seguida aumento de $8\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $180\text{ }^\circ\text{C}$, mantidos por 5 minutos, sendo portanto, o tempo total de cada análise igual a 31,25 minutos. A temperatura dos detectores foi igual a $175\text{ }^\circ\text{C}$. A calibração externa foi feita utilizando uma mistura padrão de gases (White Martins) que apresenta a seguinte composição: $CO = 9,9\%$; $CO_2 = 10,0\%$, $CH_4 = 9,9\%$; $H_2 = 10,1\%$ e $N_2 = 60,1\%$.

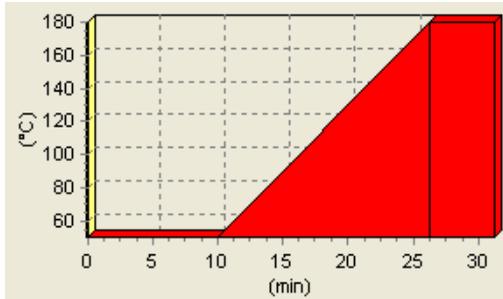


Figura 20: Programação da rampa de aquecimento das colunas do cromatógrafo Varian 450-GC

4.5 Coleta das amostras

Os brancos foram coletados antes de cada experimento, sendo que os gases passaram pelo sistema de plasma com a tocha desligada, na mesma vazão utilizada posteriormente para a tocha ligada. Desse modo, foi possível calcular o número de mols de cada gás presente no sistema antes da degradação, o que equivale ao número de mols do gás introduzido no sistema. Após a tocha ter sido ligada foram feitas novas coletas, agora dos gases provenientes da degradação e desse modo foi possível determinar tanto o número de mols de cada gás remanescente no sistema bem como dos gases formados. As coletas foram realizadas seguindo a metodologia descrita no item 4.3.

De acordo com os resultados das análises de cromatografia gasosa, foi possível determinar as porcentagens de conversão e a seletividade dos gases, seguindo as equações (28-33). Os cálculos de mols introduzidos e remanescentes no sistema foram feitos por comparação da área do padrão externo com a área da amostra.

Número de mols consumidos (Eq. 28)

$$n^{\circ} \text{ mols consumidos} = n^{\circ} \text{ mols introduzidos} - n^{\circ} \text{ mols remanescentes}$$

Porcentagem de conversão do CH_4 (Eq. 29) (Zhang, 2003; Tao, 2008)

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{n^{\circ} \text{ de mols de } \text{CH}_4 \text{ consumido}}{n^{\circ} \text{ de mols de } \text{CH}_4 \text{ introduzido}} \times 100 \%$$

Porcentagem de conversão do CO₂ (Eq. 30)
(Zhang, 2003; Tao, 2008):

$$X_{CO_2} = \frac{n^\circ \text{ de mols de } CO_2 \text{ consumido}}{n^\circ \text{ de mols de } CO_2 \text{ introduzido}} \times 100 \%$$

Seletividade do H₂ (Eq. 31)
(Tao, 2008):

$$\text{Seletividade } H_2 = \frac{n^\circ \text{ de mols de } H_2 \text{ produzido}}{2x n^\circ \text{ de mols de } CH_4 \text{ consumido}} \times 100 \%$$

Seletividade do CO (Eq. 32)
(Tao, 2008)

$$\begin{aligned} & \text{Seletividade } CO \\ &= \frac{\text{mols de } CO \text{ produzido}}{(\text{mols de } CH_4 \text{ cons.} + \text{mols de } CO_2 \text{ cons.})} \times 100 \% \end{aligned}$$

Seletividade baseada no número de átomos de carbono (Eq. 33)
(Zhang, 2003)

$$\begin{aligned} & \text{Seletividade } (n^\circ \text{ de } C) \\ &= \frac{\text{mols de produto } \times n^\circ \text{ de átomos de } C \text{ na molécula}}{(\text{mols } CH_4 \text{ cons.} + \text{mols } CO_2 \text{ cons.})} \times 100 \% \end{aligned}$$

A potência aplicada na tocha foi calculada através da seguinte equação 34:

$$P = V \times I \quad (\text{Eq. 34})$$

Onde V (volts) e I (Ampére) são a voltagem e a amperagem aplicadas na tocha de plasma, respectivamente.

A razão molar H₂:CO foi calculada através da equação 35:

$$\text{Razão molar } H_2:CO = \frac{n^\circ \text{ de mols de } H_2}{n^\circ \text{ de mols de } CO} \quad (\text{Eq. 35})$$

4.6 Caracterização dos produtos sólidos (carbono)

4.6.1 Espectroscopia Raman

O espectro Raman das amostras de carbono foi obtido num equipamento Renishaw inVia localizado no departamento de engenharia mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. O espectro das amostras foi obtido por meio de um laser de argônio de luz verde operando no comprimento de onda de 514,5 nm. A potência utilizada foi de 20 mW. A varredura do espectro compreende um amplo espectro de frequências entre 100 cm^{-1} e 3.000 cm^{-1} . Esta análise permitiu a diferenciação das formas alotrópicas do carbono.

4.6.2 Microscopia eletrônica

Em termos básicos, o microscópio eletrônico classifica-se em dois tipos: de transmissão e de varredura (Galletti, 2003). As microscopias eletrônicas utilizadas no trabalho são: MEV (microscopia eletrônica de varredura); MET (microscopia eletrônica de transmissão) e FEG (microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo) e foram empregadas para examinar a morfologia das amostras de carbono e permitir informações a cerca da porosidade e homogeneidade.

Os equipamentos utilizados foram: MEV - JEOL JSM-6390LV, e FEG - JEOL JSM-6701F, disponíveis no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na Universidade Federal de Santa Catarina e MET JEOL JEM 1200ExII do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Para as medidas de energia dispersiva de raios-X (EDS) do material sólido utilizou-se o equipamento acoplado ao microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG - JEOL JSM-6701F). A energia empregada no mapeamento foi de 15 kV.

4.6.3 Determinação da área superficial específica (BET), volume de poros e diâmetro médio de poros (BJH)

A determinação da área superficial específica, do volume de poros e diâmetro médio de poros das amostras de negro de carbono obtidas foram realizadas no equipamento da marca Quantachrome

modelo Autosorb-1 disponível no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, laboratório 109.

Na análise, uma fração da amostra de massa conhecida foi inserida em um tubo apropriado, chamado de célula. Este sistema foi pesado e mantido por 2 horas a 300 °C sob vácuo, a fim de promover a volatilização dos vapores de água. O sistema foi então submetido a uma temperatura de 77 K, temperatura do nitrogênio (N₂) líquido. Este N₂ gasoso entrou em contato com a amostra e a sua pressão foi aumentada gradativamente ocorrendo então a adsorção do gás na amostra. O volume de material adsorvido foi medido após cada equilíbrio alcançado. Após a adsorção foi realizada a dessorção, sendo possível, com isso, construir uma curva de adsorção/dessorção de N₂ que permitiu o cálculo da área superficial, do volume e da largura dos poros. Os valores de área superficial específica foram calculados segundo o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer, 1938) e as distribuições do diâmetro médio dos poros foram obtidas conforme o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Delannay, 1984).

4.6.4 Entalpia padrão de combustão

A entalpia padrão de combustão para uma substância é definida como a variação de entalpia (ΔH_T) que acompanha um processo no qual a substância reage com o gás O₂ para formar produtos de combustão.

O dispositivo utilizado para determinar a entalpia padrão de combustão foi o calorímetro (figura 21)

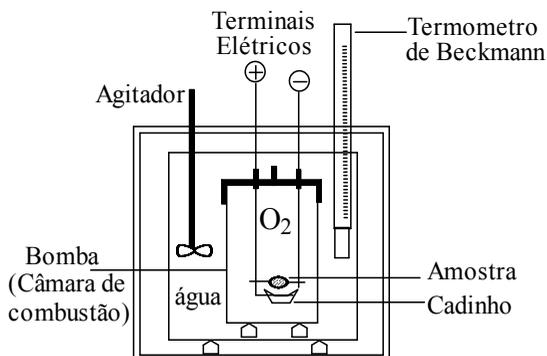


Figura 21: Esquema de um calorímetro

Uma pastilha de negro de carbono de massa igual a 0,214 g foi colocada em um cadinho no interior da câmara de combustão. Depois que a amostra foi instalada, a bomba foi hermeticamente fechada e recebeu uma carga de O₂ sob pressão de aproximadamente 25 kgf.cm⁻². A bomba calorimétrica foi então imersa no calorímetro com uma massa conhecida de água sob agitação. Quando todos os componentes do calorímetro atingiram uma temperatura uniforme e constante, provocou-se a combustão da amostra de negro de carbono, mediante corrente elétrica que passou por um fio condutor em contato com a amostra.

A liberação do calor envolvido na combustão ocasionou a elevação da temperatura da água. A variação da temperatura (ΔT) observada no calorímetro é proporcional ao calor que a reação libera ou absorve e, depende da capacidade calorífica do calorímetro. Assim, pela medição direta de ΔT , pode-se ter q_v e, então, ΔU através da equação 36.

$$q_v = - C \Delta T \quad \Rightarrow \quad \Delta U = - C \Delta T \quad (\text{Eq. 36})$$

O valor do ΔH° foi calculado através da equação 37:

$$\Delta H^\circ = \Delta U + \Delta nRT \quad \text{ou} \quad \Delta H^\circ = \Delta U + (n_2 - n_1)RT \quad (\text{Eq. 37})$$

O valor de Δn é obtido a partir da reação química balanceada. Observe que no caso de uma diminuição no número de moles gasosos de reagentes para produtos, este valor pode ser negativo e ainda, que no caso de não haver variação, ou seja, $\Delta n = 0$, ΔH° será igual a ΔU .

4.7 Ativações do negro de carbono

4.7.1 Ativação química com KOH

A ativação consiste em submeter o material a reações secundárias, que resultarão no aumento da porosidade e da área superficial específica do material. A ativação química do negro de carbono com KOH foi adaptada do procedimento descrito por Maciá-Agulló, 2007. O negro de carbono foi misturado na proporção de 1:1 em massa com KOH no estado sólido e mantido sob agitação mecânica (agitador mecânico Microquímica MQAME 1000 – MP) durante 30 minutos. A mistura, higroscópica, foi seca em estufa (Fanem 315 SE) a 110 °C durante 12 horas e disposta em substrato de cerâmica, inserido

posteriormente no reator do forno. O sistema foi pirolisado em forno tubular termoprogramado (Thermolyne F-21130-26), figura 22, em 500° C por duas horas, sob vazão de N₂ de 150 mL.min⁻¹.

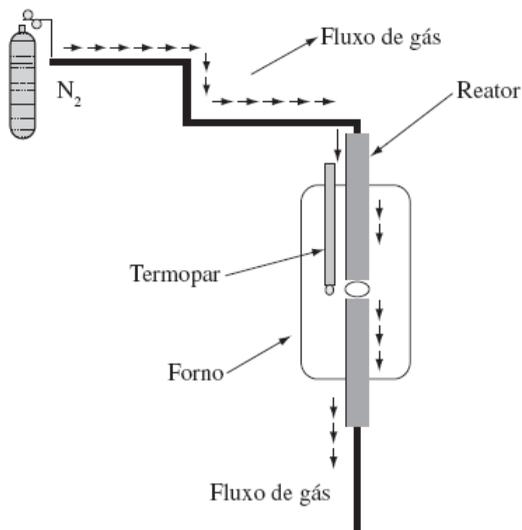


Figura 22: Desenho esquemático do forno termoprogramado (Garcia, 2007)

A velocidade de aquecimento foi de 10 °C.min⁻¹. Os materiais sólidos resultantes foram tratados com ácido clorídrico 1,0 mol.L⁻¹, sob agitação (agitador mecânico Microquímica MQAME 1000 – MP), por 2 horas. A seguir, a amostra foi lavada com água destilada quente e, após, com água destilada fria até pH 7,0 e seca em estufa por 2 horas a 110 °C. A perda de massa foi calculada levando-se em conta a massa da mistura original e do material pirolisado, utilizando a equação 38.

$$R = \frac{m_{final}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (\text{Eq. 38})$$

Onde:

R = Rendimento

m_{final} = massa do negro de carbono ativado após a secagem

$m_{inicial}$ = massa do negro de carbono “in natura” + massa do

KOH

4.7.2 Ativação física com CO₂

Após a ativação química, o negro de carbono foi ativado fisicamente no mesmo forno descrito no item 4.7.1 utilizando dióxido de carbono, com vazão controlada de 500 mL.min⁻¹. Esta ativação foi feita na temperatura de 500 °C durante 2 h com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

4.8 Determinação das características ácido-base do negro de carbono – método de Boehm

4.8.1 Determinação de grupos básicos

Para determinar a presença de grupos básicos foi pesada (balança analítica BEL MARK – 210A) 0,5 g de negro de carbono apenas com KOH, ativada com KOH e CO₂ e negro de carbono sem ativação. As amostras foram transferidas para frascos Erlenmeyer de 250 mL. Acrescentou-se 50,0 mL de solução padrão de HCl 0,10 mol.L⁻¹. Os frascos foram fechados com filme plástico e permaneceram em agitação magnética à temperatura ambiente por 24 h. Após filtração da mistura, uma alíquota de 10,0 mL do filtrado foi titulada com solução padrão de NaOH 0,10 mol.L⁻¹, usando fenolftaleína como indicador. Foi feita uma prova em branco, titulando-se 10,0 mL da solução padrão de HCl com a solução padrão de NaOH sem adição do negro de carbono. Todas as titulações foram realizadas em duplicata.

A quantidade de grupos foi calculada com a equação 39 (Guimarães, 2006)

$$\text{Grupos básicos (mmol)} = \frac{V_T \times N_b \times (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (\text{Eq. 39})$$

Onde:

V_b e V_{am} = Volume da solução padrão de NaOH gasto na titulação do branco e da amostra respectivamente (mL)

V_T = Volume da solução de HCl (mL)

V_{al} = Volume da alíquota do filtrado tomado para titulação (mL)

N_b = Concentração da solução de NaOH (mol.L⁻¹)

4.8.2 Determinação de grupos ácidos

Para determinar a presença de grupos ácidos foi pesada (balança analítica BEL MARK – 210A) 0,5 g de negro de carbono ativado apenas com KOH, ativado com KOH e CO₂ e negro de carbono sem ativação, sendo cada uma delas transferida para um frasco Erlenmeyer de 250 mL, contendo 50,00 mL de solução padrão de NaHCO₃, Na₂CO₃ ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹, bases responsáveis pela neutralização dos grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, respectivamente. Os Erlenmeyers foram fechados com filme plástico e mantidos em agitação magnética por 24 horas à temperatura ambiente. Posteriormente, as misturas foram filtradas e alíquotas de 10,00 mL de cada solução foram tituladas por retorno com soluções padrão de NaOH. No caso das titulações do carbonato e bicarbonato de sódio, a uma alíquota de 10,0 mL do filtrado acrescentou-se 15,0 mL e 20,0 mL, respectivamente, de solução padrão de HCl 0,10 mol.L⁻¹. A solução foi fervida, resfriada a temperatura ambiente e titulada com solução de NaOH usando fenolftaleína como indicador. Um branco (sem negro de carbono) de cada solução básica foi preparado em duplicata e titulado da mesma forma. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

A quantidade de cada grupo ácido (mmol) foi determinada a partir da diferença do volume de solução de NaOH gasto na titulação da amostra e do branco (eq. 39), sendo V_T o volume da solução de NaHCO₃, Na₂CO₃ ou NaOH tomado inicialmente para realizar cada experimento.

A quantidade de grupos carboxílicos foi dada pelo valor calculado a partir da experiência com bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos lactônicos foi encontrada a partir da diferença entre a quantidade de grupos determinados na experiência com carbonato de sódio e da experiência com bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos fenólicos foi dada pela diferença entre a quantidade de grupos encontrados na titulação com hidróxido de sódio e com carbonato de sódio.

4.9 Experimentos de adsorção

O negro de carbono foi obtido no laboratório de química fina do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina a partir da pirólise de metano por plasma térmico, coletado diretamente do reator.

Uma solução aquosa do corante Reativo Preto 5 de concentração igual a $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ foi preparada e a partir dessa solução foram feitas diluições obtendo-se soluções de concentrações iguais a: $3,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Um volume de 50 mL de cada uma das soluções foi transferido para um reator acoplado a um agitador de 5 eixos (figura 23) previamente regulado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ com o auxílio de um banho termostatizado.

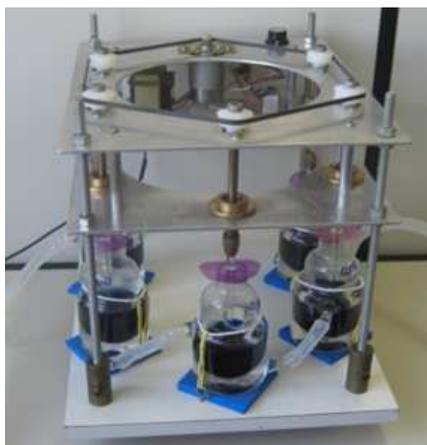


Figura 23: Agitador utilizado nos experimentos de adsorção

Assim que o equilíbrio térmico foi atingido pelo sistema, adicionou-se 0,2 g de negro de carbono ativado com KOH. Alíquotas de 1 mL foram retiradas em tempos determinados e então transferidas para um tubo de ensaio e centrifugadas (centrífuga Fanem 206 – R) por 10 minutos a 3.000 rpm.

O sobrenadante foi retirado cuidadosamente com uma pipeta, para que o negro de carbono depositado no fundo não provocasse interferência na análise das amostras. Foram então realizadas as diluições necessárias e as amostras seguiram para análise de UV-vis (HP 8452 A).

Os reatores permaneceram no banho termostatizado pelo tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. O equilíbrio foi identificado quando a absorbância não sofreu mais variações significativas durante pelo menos três coletas. Os experimentos foram

realizados a 25 °C. A figura 24 mostra o fluxograma que resume a metodologia adotada na realização dos experimentos de adsorção.

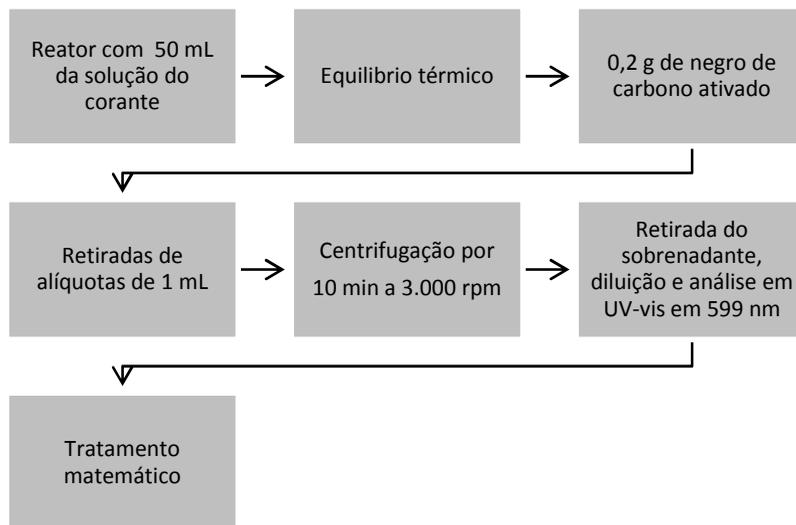


Figura 24: Fluxograma dos testes de adsorção

4.9.1 Análise das amostras

A técnica empregada na análise das amostras provenientes dos estudos de adsorção foi a espectrofotometria. Esta técnica permite o cálculo da concentração das soluções a partir de uma curva de calibração do corante. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro UV-Vis HP – 8452A.

4.9.1.1 Curva de calibração do corante

A partir de uma solução aquosa do corante de concentração $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e suas respectivas diluições foi construída uma curva de calibração para o corante Reativo Preto 5 a 25 °C. A construção da curva foi baseada na Lei de Lambert-Beer, que segue a equação 40.

$$A = \varepsilon bc \quad (\text{Eq. 40})$$

Na equação, A é absorvância, ϵ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) é a absorvidade molar, c ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) é a concentração e b (cm) é o caminho ótico (1 cm – parte lateral da cubeta). A figura 25 mostra a curva de calibração obtida. O comprimento de onda de máxima absorvância foi registrado em 599 nm.

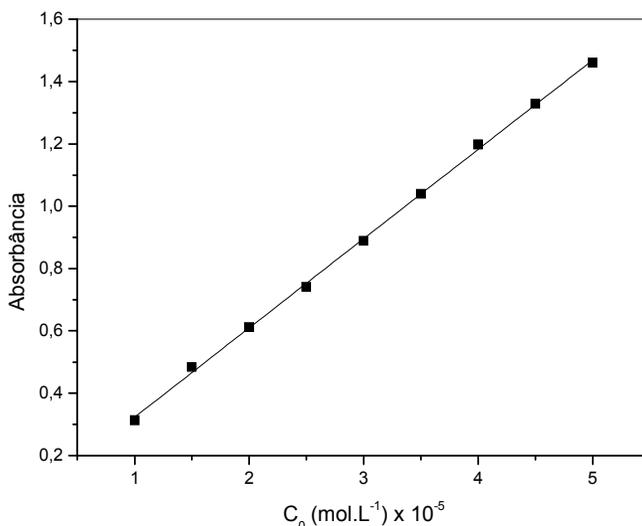


Figura 25: Variação da absorvância em função da concentração do corante Reativo Preto 5 em soluções aquosas a temperatura de 25 °C

A regressão linear dos dados da figura 25 resultaram na curva de calibração de equação ($Y = 0,03656 + 28652,5667 \cdot X$), onde Y é a absorvância da solução, 0,03656 é o coeficiente linear da reta, 28652,5667 ($\text{L}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) é o coeficiente angular da reta que representa a absorvidade molar (ϵ) do corante e X é a concentração ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) da solução. O gráfico foi obtido com nove pontos e coeficiente de correlação (r^2) de 0,9991.

5 Resultados e discussões

5.1 Experimentos de pirólise

5.1.1 Conversão do metano e do dióxido de carbono na mistura CH₄/CO₂

A fim de determinar o número de mols de metano e dióxido de carbono que foram introduzidos (branco) e convertidos (amostra) nos experimentos de pirólise e com isso determinar a porcentagem de degradação de cada um desses gases foram utilizados os valores das áreas do padrão externo obtidas através de cromatografia gasosa. Foi injetado no cromatógrafo um volume constante desse padrão (volume da válvula de injeção do cromatógrafo totalmente preenchido) obtendo-se seus respectivos picos cromatográficos e valores de áreas relativas. Com base nisso, foi possível relacionar o valor da área do pico do padrão com a área do pico cromatográfico do mesmo composto na amostra.

O perfil cromatográfico do branco e o tempo de retenção (TR) de cada composto estão mostrados na figura 26. As vazões utilizadas foram: Ar = 20 L.min⁻¹; CH₄ = 3 L.min⁻¹ e CO₂ = 5 L.min⁻¹. Todos os demais brancos (outras vazões), assim como as triplicatas, apresentaram perfil semelhante.

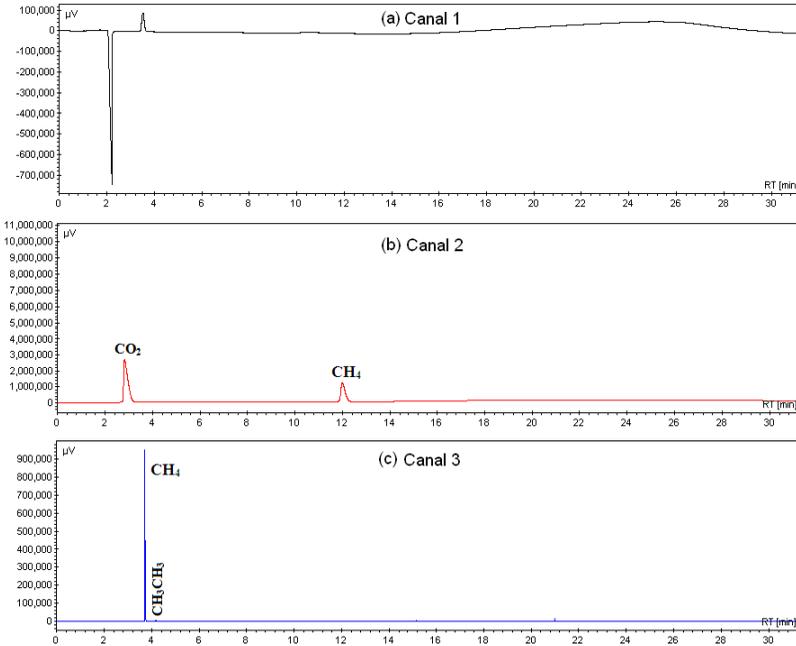


Figura 26: Perfil cromatográfico do branco
(Vazões: Ar = 20 L.min⁻¹; CH₄ = 3 L.min⁻¹ e CO₂ = 5 L.min⁻¹)

O cromatograma (a) mostra os picos dos compostos detectados pelo TCD frontal; o cromatograma (b) e (c) mostram os picos dos compostos detectados pelo TCD do canal 2 e FID, respectivamente. Observa-se que aparecem apenas os picos do CH₄ (TR= 12,30) e do CO₂ (TR = 2,96) no cromatograma (b). Já o cromatograma (c) mostra a presença do metano (TR = 3,72) e traços de etano (TR = 4,21), sendo a porcentagem de metano igual a 99, 5 % e a do etano igual a 0,5 %. O cromatograma (a) mostra apenas os dois picos que aparecem sempre nos cromatogramas e são picos padrão do canal de detecção do hidrogênio, não se referindo a nenhum composto específico. Esse resultado comprova que antes do funcionamento da tocha estavam presentes no reator apenas CH₄ e CO₂, sendo que a quantidade em mols de cada um desses gases foi determinada seguindo o cálculo descrito abaixo:

1 mol de gás	-----	24,45 L (25 °C)
X mol	-----	Volume injetado (L)

O volume equivalente a 24,45 L foi determinado segundo a equação 41:

$$P V = n R T \quad (\text{Eq. 41})$$

Onde:

P = pressão (1 atm)

V = volume (L)

n = número de mols

R = constante universal dos gases ($0,0820574 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

T = temperatura (K)

A tabela 7 mostra os valores obtidos para todos os gases da mistura padrão. Foram feitas 3 injeções da mistura padrão no cromatógrafo e a média dos 3 valores de área obtidos para cada um dos gases.

Tabela 7: Parâmetros referentes à mistura padrão de gases usada na calibração externa do cromatógrafo

Mistura gasosa padrão					
Composição (%)	Volume Injetado (mL)	Volume Injetado (L)	Número de mols	Área (média)	
CO	9,9	0,0495	$4,95 \times 10^{-5}$	$2,02 \times 10^{-6}$	273096,5
CO ₂	10,0	0,05	$5,00 \times 10^{-5}$	$2,04 \times 10^{-6}$	297460,3
CH ₄	9,9	0,0495	$4,95 \times 10^{-5}$	$2,02 \times 10^{-6}$	213736,05
H ₂	10,1	0,101	$1,01 \times 10^{-5}$	$4,13 \times 10^{-6}$	83984,8
N ₂	60,1	0,3	$3,00 \times 10^{-4}$	$1,23 \times 10^{-5}$	1639083,45

O número de mols de CH₄ no branco (mols introduzidos) e na amostra (mols consumidos) foi determinado levando em consideração o número de mols e a área do padrão de metano, através do cálculo:

$$2,02 \times 10^{-6} \text{ mols de CH}_4 \text{ (padrão)} \quad \text{-----} \quad 213736,05 \text{ (área do padrão)}$$

$$X \text{ mol} \quad \text{-----} \quad \text{Área do branco ou amostra}$$

e com isso foi possível determinar a porcentagem de degradação através da equação 29:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de mols de CH}_4 \text{ consumido}}{\text{n}^\circ \text{ de mols de CH}_4 \text{ introduzido}} \times 100 \%$$

A potência da tocha foi calculada através da equação 34 medindo-se a corrente e a tensão aplicadas à tocha de plasma através de uma fonte de corrente contínua. Em todos os experimentos a corrente média (I) foi igual a 67 A e a tensão média (V) igual a 100 V sendo, portanto, a potência da tocha $P = 6.700 \text{ W}$ ou 6,7 kW.

Os resultados estão demonstrados na tabela 8 e figura 27 sendo que a vazão de metano foi mantida constante em $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e as vazões de CO_2 variaram de 1 a $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabela 8: Porcentagem de conversão do CH_4 na mistura CH_4/CO_2
(Vazão do Ar = $20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; Potência da tocha = 6,7 kW)

Vazão do CO_2 ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	Conversão do CH_4 (%)
1	83,8
3	83,3
5	83,1
7	82,6
10	81,3

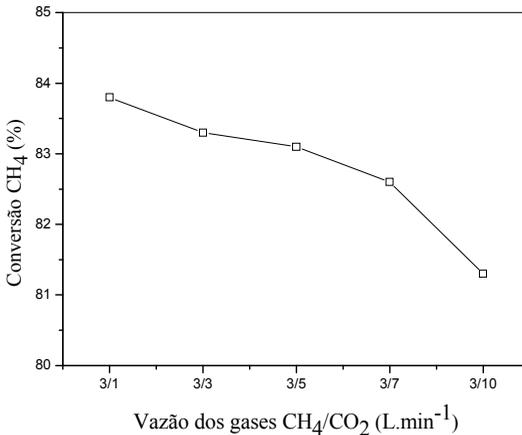


Figura 27: Conversão do CH_4 na mistura CH_4/CO_2
(Vazão do Ar = $20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ - Potência da tocha = 6,7 kW)

Os resultados mostram que a porcentagem de degradação do metano diminui com o aumento de CO₂ no sistema. No entanto, essa diminuição é muito pequena, variando apenas de 83,8 % a 81,3 %, sendo que a conversão média do CH₄ na mistura CH₄/CO₂ foi de 82,7 %.

No trabalho desenvolvido por Liu e colaboradores foi observado comportamento semelhante, uma vez que a conversão do metano e do dióxido de carbono diminuíram com o aumento da vazão de ambos os gases (Liu, 2001).

Tao e colaboradores investigaram a formação de gás de síntese através da degradação de CH₄/CO₂ por plasma térmico e novamente foi observado que para maiores fluxos dos gases, as taxas de conversão são menores (Tao, 2008).

Para determinar a conversão do dióxido de carbono (%) foi utilizada a equação 30:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de mols de CO}_2 \text{ consumido}}{\text{n}^\circ \text{ de mols de CO}_2 \text{ introduzido}} \times 100 \%$$

O número de mols introduzidos e consumidos foi calculado seguindo o raciocínio descrito acima, sendo a área do padrão igual a 297460,3 e o número de mols correspondentes a essa área igual a 2,04 x 10⁻⁶ mols. A tabela 9 mostra os resultados obtidos.

Tabela 9: Porcentagem de degradação do CO₂ na mistura CH₄/CO₂
(Vazão do Ar = 20 L.min⁻¹; Potência da tocha = 6,7 kW)

Vazão do CO ₂ (L.min ⁻¹)	Conversão do CO ₂ (%)
1	82,3
3	79,2
5	77,3
7	74,8
10	68,1

A figura 28 mostra a porcentagem de conversão do CO₂ na mistura CH₄/CO₂ calculadas a partir da quantidade de mols introduzidos e consumidos em cada experimento.

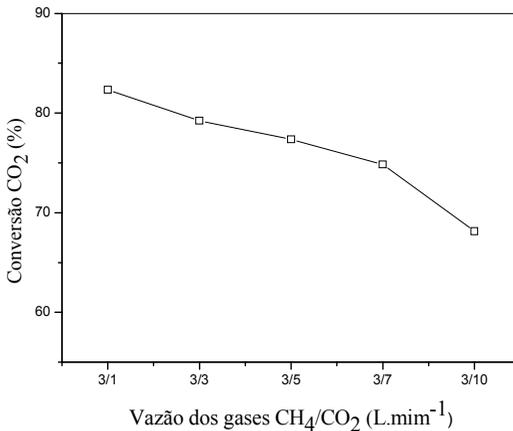


Figura 28: Conversão do CO₂ na mistura CH₄/CO₂
(Vazão do Ar = 20 L.min⁻¹; Potência da tocha = 6,7 kW)

Os resultados mostram que a porcentagem de degradação do CO₂ diminui com o aumento de CO₂ no sistema quando mantida constante a vazão de metano em 3 L.min⁻¹.

Resultados semelhantes foram obtidos por Istadi e colaboradores no estudo do efeito da razão CH₄/CO₂ quando submetidos a um plasma de barreira dielétrica. Foi observado que com o aumento da vazão de CO₂, a conversão do CH₄ e do CO₂ reduziu (Istadi, 2006).

Uma explicação para a diminuição da conversão dos reagentes (CH₄ e CO₂) é que com o aumento da concentração de CO₂, a energia disponível por mol de reagente diminui, uma vez que a potência aplicada na tocha é constante.

Em um sistema catalítico convencional utilizando níquel suportado para promover a formação de gás de síntese a partir de metano e dióxido de carbono, a conversão de CH₄ aumentou com a diminuição da concentração de metano, enquanto que a conversão de CO₂ diminuiu, o que concorda com os cálculos termodinâmicos (Pietruszka, 2004; Rueangjitt, 2008). Neste trabalho o resultado experimental obtido com plasma térmico não segue os resultados calculados, mostrando o caráter de não-equilíbrio da ativação por plasma ou dissociação por impacto de elétrons (Rueangjitt, 2008).

5.1.1.1 Produtos gasosos formados

O perfil cromatográfico da amostra $\text{Ar} = 20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; $\text{CH}_4 = 3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $\text{CO}_2 = 5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e o tempo de retenção de cada composto estão mostrados na figura 29. Todas as demais amostras provenientes da pirólise dos gases e suas triplicatas apresentaram perfil semelhante.

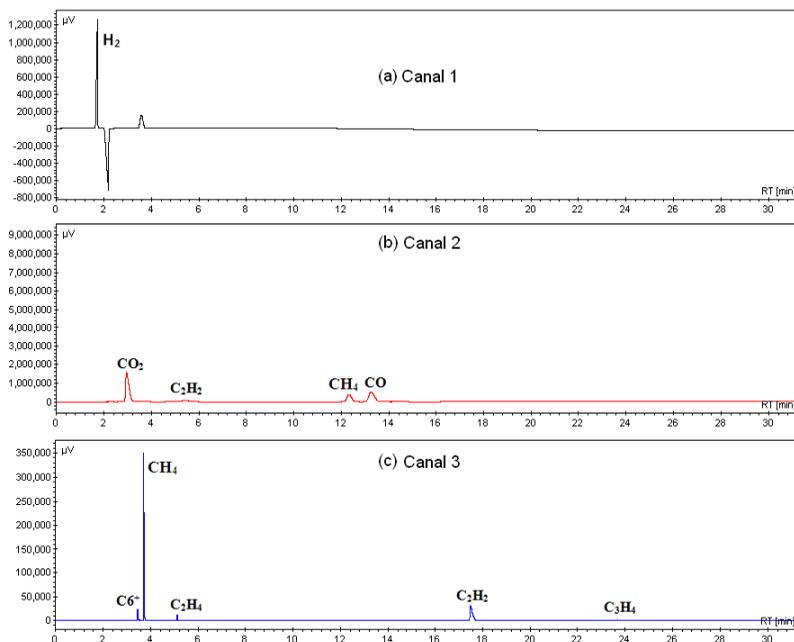


Figura 29: Perfil cromatográfico da amostra $\text{Ar} = 20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; $\text{CH}_4 = 3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $\text{CO}_2 = 5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ – Potência da tocha = 6,7 kW

O cromatograma (a) mostra os dois picos padrão do canal de detecção do hidrogênio, não se referindo a nenhum composto específico, e o pico do hidrogênio ($\text{TR} = 1,74$), formado após a degradação da mistura CH_4/CO_2 por plasma térmico. O cromatograma (b) mostra um pico em 2,96 minutos referente ao CO_2 ; em 5,40 minutos referente ao C_2H_2 ; em 12,31 minutos referente ao CH_4 e em 13,24 minutos referente ao CO . O cromatograma (c) mostra a presença do C_6^+ ($\text{TR} = 3,46$ min), metano ($\text{TR} = 3,72$ min), etileno ($\text{TR} = 5,12$ min), acetileno ($\text{TR} = 17,49$ min) e propino ($\text{TR} = 23,67$ min).

A comparação entre as figuras 26 e 29 revela que no branco, experimento realizado nas mesmas condições que a amostra, porém com a tocha de plasma desligada, são detectados apenas dois compostos com áreas significativas: CH_4 e CO_2 . Mantendo as mesmas condições e ligando a tocha, observa-se o aparecimento de picos referentes ao CO , H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 e C_6^+ , sendo estes os produtos da reação. Observa-se ainda que os picos referentes ao CH_4 e ao CO_2 permanecem na amostra, uma vez que a degradação desses gases não é total.

O principal produto de interesse na conversão do CH_4 e CO_2 por plasma térmico é o gás de síntese ($\text{H}_2 + \text{CO}$), sendo a sua seletividade calculada através das equações 31 e 32:

$$\text{Seletividade } \text{H}_2 = \frac{\text{n}^\circ \text{ de mols de } \text{H}_2 \text{ produzido}}{2 \times \text{n}^\circ \text{ de mols de } \text{CH}_4 \text{ consumido}} \times 100 \%$$

$$\begin{aligned} &\text{Seletividade } \text{CO} \\ &= \frac{\text{mols de } \text{CO} \text{ produzido}}{(\text{mols de } \text{CH}_4 \text{ cons.} + \text{mols de } \text{CO}_2 \text{ cons.})} \times 100 \% \end{aligned}$$

Os resultados obtidos estão demonstrados nas figuras 30 e 31, respectivamente, e tabela 10.

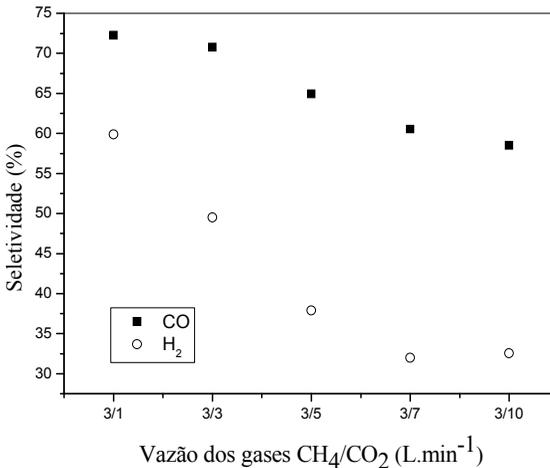


Figura 30: Seletividade do CO e do H_2

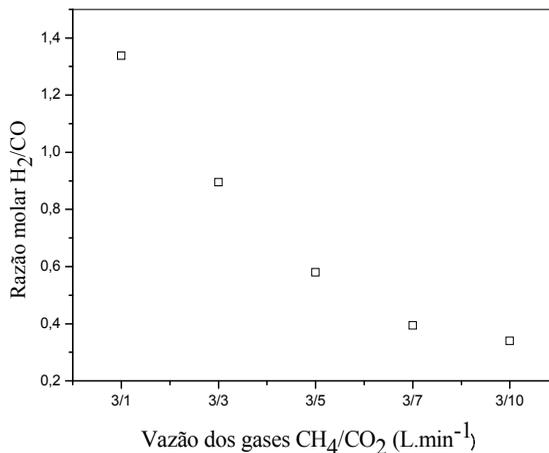


Figura 31: Razão molar H₂:CO

Como mostram as figuras 30 e 31 a seletividade do CO e do H₂ diminuem com o aumento da vazão de CO₂ no sistema. Isso ocorre porque para vazões maiores de CO₂, as conversões do metano e do dióxido de carbono também diminuem e isso resulta na diminuição da formação do gás de síntese (H₂ + CO).

Para maiores concentrações de CO₂ a conversão dos reagentes decresce e inicia-se a produção de fuligem. Esta produção de fuligem pode ser explicada através da reação de Boudouard (equação 43) que diminui a conversão de CO₂ e o rendimento de CO, devido ao excesso de CO produzido pela reação de reforma do biogás (Bromberg, 1997), cuja composição varia de acordo com o tipo de matéria orgânica precursora sendo constituído principalmente de metano (45 a 65%), dióxido de carbono (35 a 41%), nitrogênio (1 a 17%) e oxigênio (< 1%) (Debacher, 2011)

Quando a concentração de CO produzido na reforma alcança um valor elevado, excedendo as constantes de equilíbrio das reações citadas, as reações de produção de carbono sólido se acentuam, aumentando assim a concentração de CO₂ e carbono no meio.

A tabela 10 mostra os valores obtidos para a seletividade do CO e do H₂, bem como a diminuição da razão molar H₂:CO com o aumento da vazão de CO₂.

Tabela 10: Porcentagem de conversão da mistura CH₄/CO₂, razão molar e seletividade do CO e H₂

Vazão CH ₄ /CO ₂ (L.min ⁻¹)	Razão molar H ₂ :CO	Conversão (%)		Seletividade (%)	
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂
3/1	1,34	83,8	82,3	72,2	59,1
3/3	0,90	83,3	79,2	70,7	49,5
3/5	0,23	83,1	77,3	64,9	37,9
3/7	0,15	82,6	74,8	60,5	31,9
3/10	0,13	81,3	68,1	58,4	32,5

As porcentagens de conversão e seletividade obtidas neste trabalho podem ser comparadas com outros tipos de plasma (Tao, 2008), como mostra a tabela 11.

Tabela 11: Comparação entre as taxas de conversão e seletividade obtidas nesse trabalho com outras pesquisas (Tao, 2008)

Plasma	Vazão (mL.min ⁻¹)	Pot. (W)	Conv. (%)		Selet. (%)	
			CH ₄	CO ₂	H ₂	CO
Plasma de corona pulsada	25	42	63,7	60,2	-	62,6
Descarga corona CC	60	50	36,0	26,6	-	80,9
Descarga de barreira dielétrica	60	100	64,3	43,1	-	32,2
Descarga de barreira dielétrica (CA)	150	500	54,3	55,4	-	33,3
Plasma de microondas pulsado	200	65	70,8	68,8	-	75,0
Plasma de radiofrequência 3050 PPS	100	29,5	26,7	17,2	-	19,8
Plasma de radiofrequência 2920 PPS	100	30,6	31,8	23,9	-	22,1
Descarga Glow	350	85	75,4	64,1	76,2	82,1
Plasma térmico		9,6				
	3,67 x 10 ⁴	x 10 ³	88,28	76,05	72,48	89,1

A tabela 11 mostra que os resultados obtidos com o plasma térmico são perfeitamente comparáveis aos resultados obtidos neste trabalho, tanto para as porcentagens de conversão quanto de seletividade de H₂ e CO.

Gás rico em H₂ (50-75 %) e CO (25-50 %) pode ser produzido com eficiência em reformas por plasma utilizando uma grande variedade de hidrocarbonetos combustíveis, como: gasolina, óleo diesel, biomassa, gás natural etc) com eficiências de conversão próximas a 100 % (Rudiak, 1979).

A reforma do metano com CO_2 é acompanhada por algumas reações paralelas que determinam a seletividade do processo, conforme mostram as equações 42, 43 e 44 (Juan-Juan, 2006; Luna, 2008):



Essas reações competitivas modificam o equilíbrio de conversão do CO_2 e CH_4 : a reação representada pela equação 42 aumenta a conversão de CO_2 e o rendimento de CO ; a reação de Boudouard (equação 43) diminui a conversão de CO_2 e o rendimento de CO e a reação da equação 44 aumenta a conversão do metano e o rendimento de H_2 . As duas últimas reações são também responsáveis pela formação de carbono sólido durante o processo (Juan-Juan, 2006).

Além de H_2 e CO foram detectados também: acetileno (C_2H_2), etileno (C_2H_4), propino (C_3H_4), C_6^+ e ainda picos de compostos não identificados. A tabela 12 mostra a seletividade dos compostos formados.

Tabela 12: Seletividade dos subprodutos formados na conversão da mistura CH_4/CO_2

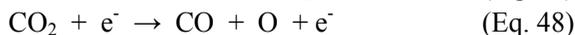
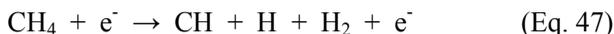
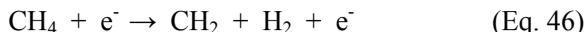
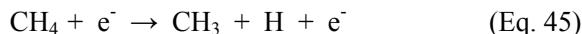
Vazão CH_4/CO_2 ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	3/1	3/3	3/5	3/7	3/10
	Seletividade (%)				
Acetileno (C_2H_2)	49,96	18,84	5,41	3,14	2,42
Etileno (C_2H_4)	0,57	0,40	0,25	0,17	0,12
Propino (C_3H_4)	0,08	0,10	0,06	0,04	0,04
C_6^+	1,86	1,61	1,09	0,76	0,34

Os resultados mostram que além do gás de síntese, o acetileno é o produto gasoso formado em maior concentração, sendo que a sua formação diminui com o aumento da concentração de CO_2 no sistema. Isso ocorre porque o aumento de CO_2 conduz à formação de fuligem (carbono sólido). No trabalho desenvolvido por Zhang e colaboradores foi estudada a conversão de CH_4 e CO_2 através de plasma de barreira dielétrica e a seletividade máxima encontrada para o acetileno e o etano

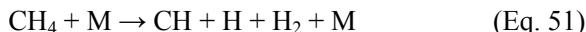
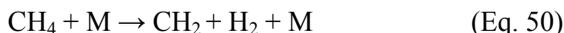
foi de 1,3 % e 14,2 %, respectivamente (Zhang, 2003). O monóxido de carbono (CO) foi o único produto oxigenado identificado por GC-TCD, o que indica a alta seletividade na produção de CO no processo. A tecnologia de plasma térmico oferece vantagens em relação a outros tipos de descargas elétricas, tais como alta conversão de reagentes e altos rendimentos dos produtos em elevadas vazões gasosas podendo, portanto, ser aprimorada para aplicação industrial (Tao, 2008).

No trabalho desenvolvido por Goujard e colaboradores foi empregada a descarga por barreira dielétrica para reforma do biogás ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) e foram identificados diferentes produtos oxigenados, incluindo espécies como CH_3OH , CH_3OCH_3 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Goujard, 2009). Jiang e colaboradores encontraram C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ e metanol como produtos da reforma empregando descarga por barreira dielétrica (DBD) e zeólita (Jiang, 2002).

Kraus e colaboradores investigaram a reforma do biogás por descarga de barreira dielétrica utilizando espectroscopia de emissão para obter o modelo cinético. A descarga elétrica foi considerada a fonte de elétrons capaz de dissociar as moléculas na fase gasosa, de acordo com as reações plasmó-químicas (Kraus, 2002):



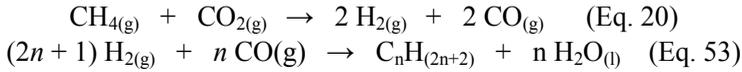
Analogamente às reações anteriores, as reações térmicas consideradas foram:



Onde M representa um átomo ou molécula contida no meio.

A reforma a seco da mistura ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) permite a obtenção de gás de síntese na proporção 1:1 H_2/CO através da reação representada

pela equação 26 e a produção de alcanos ocorre segundo a reação representada pela equação 57 (Debacher, 2011):



Os processos de reforma existentes possuem vários limites técnicos, tais como ignição lenta, necessidade de uma fonte térmica externa devido ao alto calor absorvido na reação e ao envenenamento do catalisador por pequenas quantidades de enxofre. A reforma por plasma não possui tais limitações, pois sua alta energia pode ser transmitida a outros materiais sem dificuldades, podendo ser empregado em reações com reagentes de baixa reatividade (Chun, 2008). Comparado a outros tipos de descarga, Tao e colaboradores mostraram a superioridade do plasma térmico (Tao, 2008).

5.1.1.2 Habilidade de conversão

A habilidade do sistema de plasma térmico em converter os reagentes leva em consideração a quantidade em mols dos reagentes que são consumidos por minuto para um determinado valor de potência. A habilidade de conversão (E) calculada através da equação 54 foi de 2,78 mmol ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$). kJ^{-1} .

$$E = \frac{n^\circ \text{ mols de CH}_4 \text{ e CO}_2 \text{ convertidos/minuto}}{60 P} \times 100 \% \quad (\text{Eq. 54})$$

Onde P é a potência da tocha de plasma.

Alguns trabalhos mostram a habilidade de conversão do biogás por diferentes sistemas de plasma (tabela 13).

Tabela 13: Habilidade de conversão para diferentes tipos de plasma

Plasma	Vazão total (mL.min ⁻¹)	P (W)	E (mmol CH ₄ +CO ₂ .kJ ⁻¹)	Ref.
Pulsado de alta frequência	100	30,6	0,68	Yao, 2000
Luminoso	2.200	69,85	12,21	Li, 2009
Térmico	3,67 x 10 ⁴	9,6 x 10 ³	2,3	Tao, 2008
Este trabalho	1,3 x 10 ⁴	6,7 x 10 ³	2,78	

A maior habilidade de conversão obtida experimentalmente foi com a aplicação de descarga luminosa, com habilidade para converter 12,21 mmols de reagentes por kJ. Já em comparação ao trabalho de Tao e colaboradores (Tao, 2008) utilizando plasma térmico, este trabalho apresentou habilidade de conversão levemente superior, sendo que os resultados podem ser perfeitamente comparados levando em consideração a menor potência aplicada e a menor vazão dos gases empregadas nesse trabalho. Maiores habilidades de conversão podem ser obtidas com a modificação do *design* da câmara, com o emprego de um *liner* de grafite e melhor preservação do calor no interior da câmara com auxílio de isolantes térmicos. Um posterior incremento na habilidade de conversão pode ser obtido com o uso de um trocador de calor para pré-aquecer os reagentes, assim como o emprego de catalisadores e da otimização dos parâmetros operacionais (Bromberg, 1999). Esta habilidade pode ser também melhorada com o emprego de um gás com maior condutividade térmica que o argônio, como por exemplo, nitrogênio. Para ilustração, a condutividade térmica do argônio é de 0,016 W.mK⁻¹ e a do nitrogênio é de 0,024 W.mK⁻¹. Quanto maior a capacidade do gás de conduzir calor, mais eficiente será a troca térmica entre o gás de plasma e os reagentes no interior da câmara de plasma, aumentando, desse modo, a habilidade do sistema em converter os reagentes. Entretanto, o emprego do nitrogênio como gás de plasma pode causar danos na tocha de plasma (devido ao alto calor alcançado) e à geração de produtos tóxicos, como o cianeto (Kalra, 2005).

5.1.2 Reforma do metano por plasma térmico

O estudo da conversão do metano por plasma térmico foi realizado mantendo-se fixa a vazão de argônio em $20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e a potência da tocha em $6,7 \text{ kW}$. Diferentes vazões de metano foram estudadas a fim de avaliar o efeito da concentração do metano sobre a conversão.

Os perfis cromatográficos do branco e da amostra, ambos realizados com $\text{Ar} = 20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $\text{CH}_4 = 10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ são mostrados nas figuras 32 e 33. Todos os demais brancos e amostras, assim como as triplicatas, apresentaram perfil semelhante.

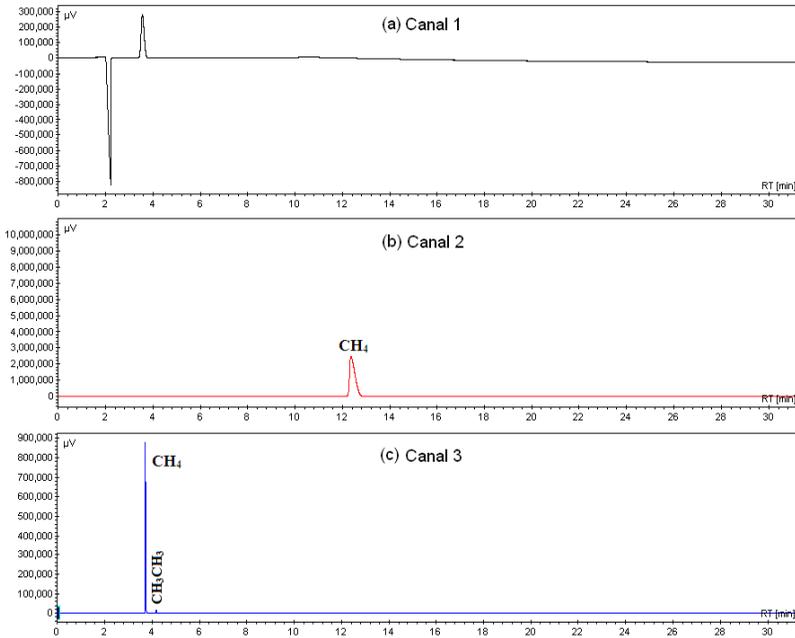


Figura 32: Perfil cromatográfico do branco
 $\text{Ar} = 20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $\text{CH}_4 = 10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$

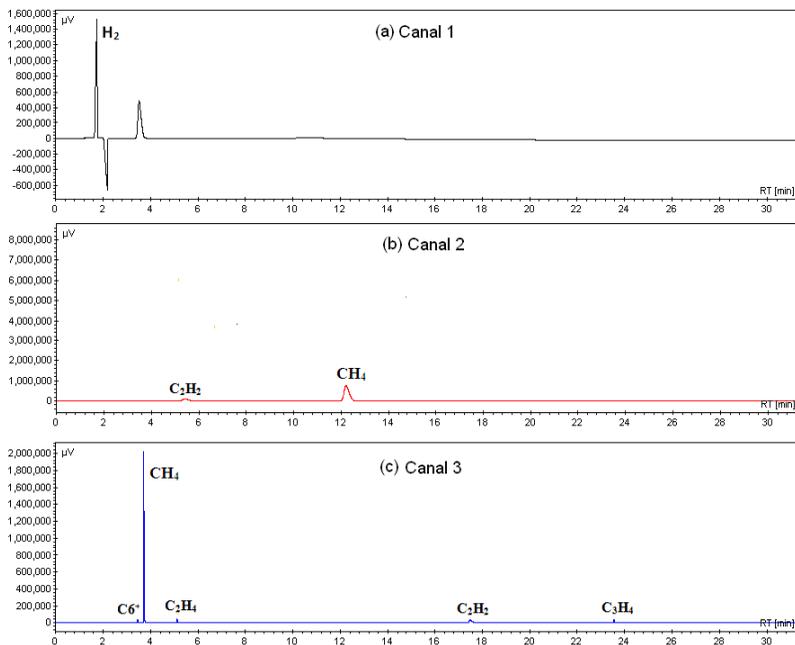


Figura 33: Perfil cromatográfico da amostra
 $\text{Ar} = 20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $\text{CH}_4 = 10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ – Potência da tocha = 6,7 kW

Na figura 32 (branco) o cromatograma (a) mostra os dois picos padrão do canal de detecção do hidrogênio, não se referindo a nenhum composto específico; o cromatograma (b) mostra o pico referente CH_4 (12,27 min) e o cromatograma (c) mostra o pico referente ao CH_4 (TR = 3,72) e ao etano (TR = 4,21), sendo 99,7 % de CH_4 e apenas 0,3 % de etano.

Na figura 33 (amostra), o cromatograma (a) mostra os dois picos padrão do canal de detecção do hidrogênio, não se referindo a nenhum composto específico e o pico do hidrogênio (TR = 1,75). O cromatograma (b) mostra o pico do acetileno (5,41 min) e o pico referente ao CH_4 (12,16 min). O cromatograma (c) mostra o pico referente ao C_6^+ (TR = 3,46), CH_4 (TR = 3,72), etileno (TR = 5,12), acetileno (TR = 17,48) e propino (TR = 23,66).

A comparação entre as figuras 32 e 33 revela que no branco apenas o CH_4 foi detectado com área significativa, já na amostra observa-se o aparecimento de picos referentes ao H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 e C_6^+ , sendo estes os produtos da reação. Observa-se ainda que o pico

referente ao CH_4 permanece na amostra, uma vez que a degradação desse gás não é 100 %.

Com base nas áreas dos picos cromatográficos dos brancos e das amostras foi possível calcular a porcentagem de conversão do metano (figura 34 e tabela 14).

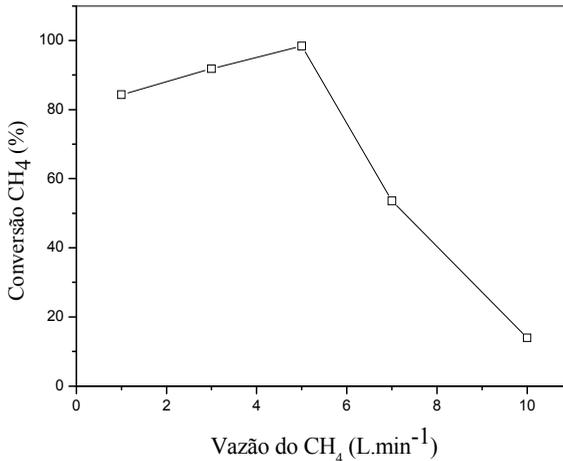


Figura 34: Porcentagem de conversão do metano na pirólise por plasma térmico: Ar = $20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ – Potência da tocha = 6,7 kW

Tabela 14: Porcentagem de conversão do metano para diferentes vazões
Ar = $20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ – Potência da tocha = 6,7 kW

Vazão de CH_4 ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	Conversão CH_4 (%)
1	84,7
3	91,2
5	98,0
7	53,9
10	13,2

Os resultados mostram que a conversão do metano aumentou gradativamente com o aumento da vazão de metano no sistema e chegou ao valor máximo de 98,4 % quando a vazão de metano foi igual a $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Aumentando a vazão para $7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ a degradação do CH_4 diminuiu para 53,5 % e aumentando até $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ a degradação chegou

a 13,2 %. Isso ocorreu, porque a partir de $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e mantendo a potência aplicada constante ($P = 6,7 \text{ kW}$) o sistema sofre limitações e acaba ocorrendo um excesso de metano não degradado. Para resolver esse problema seria necessário aumentar a potência aplicada e dessa forma permitir que uma maior quantidade de energia fosse aplicada ao sistema, possibilitando assim a conversão de uma quantidade maior de metano. Outra alternativa seria o aumento da vazão de argônio na tocha de plasma, o que provocaria aumento na temperatura do jato de plasma e consequente aumento da energia do sistema. O trabalho desenvolvido por Fulcheri e colaboradores (Fulcheri, 1995) mostra que a energia aumenta linearmente com o aumento da temperatura (figura 35).

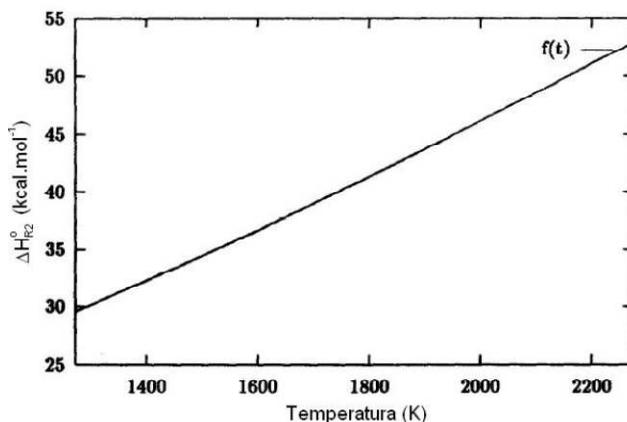
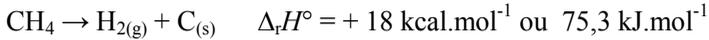


Figura 35: Entalpia da reação de decomposição do metano em função da temperatura (Fulcheri, 1995)

A variação da energia em função da temperatura aumenta linearmente na faixa considerada, de 1.273 a 2.273 K. Em relação à massa de carbono produzida, essa energia consumida varia entre 3 e 5 kWh por quilograma de carbono. Em relação a outros processos de obtenção de hidrogênio, a energia necessária por mol de hidrogênio produzido é menor: 37,8 kJ para a reforma do metano puro, 63,3 kJ para a reforma a vapor e 123,5 kJ para a reforma com dióxido de carbono (Fulcheri, 1995). Em contraste com os outros processos de reforma, o hidrogênio produzido na reforma do metano não envolve reações secundárias, simplificando consideravelmente a reação.

5.1.2.1 Produtos gasosos formados na reforma do metano por plasma térmico

A decomposição térmica do metano (equação 12) é um processo endotérmico que produz essencialmente hidrogênio gasoso e carbono sólido.



A figura 36 e a tabela 15 mostram o rendimento de hidrogênio obtido nos experimentos de pirólise do metano por plasma térmico, calculado através da equação 31.

$$\text{Seletividade } H_2 = \frac{n^\circ \text{ de moles de } H_2 \text{ produzido}}{2x n^\circ \text{ de moles de } CH_4 \text{ consumido}} \times 100 \%$$

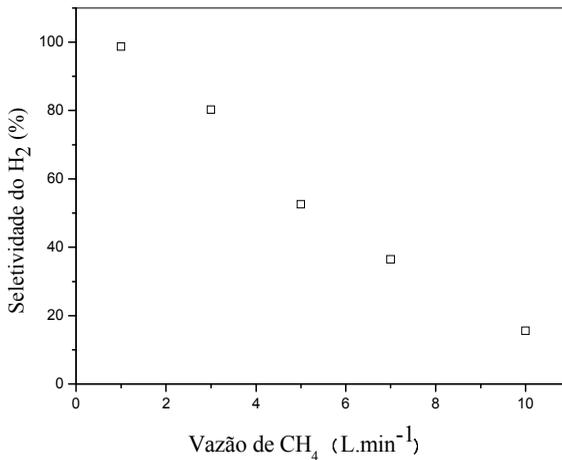


Figura 36: Rendimento de H₂ obtido nos experimentos de pirólise do metano por plasma térmico

Tabela 15: Seletividade do H_2 para diferentes vazões de metano

Vazão de CH_4 ($L \cdot min^{-1}$)	Seletividade do H_2 (%)
1	98,2
3	80,9
5	52,0
7	36,3
10	15,9

Verifica-se que aumentando a vazão de metano no sistema ocorre a diminuição do rendimento de hidrogênio. Isso porque um valor fixo de potência aplicada consegue converter um valor limite de metano, sendo que o restante fica em excesso sem ser convertido. Além disso, o que se observa na prática é a diminuição da temperatura do sistema assim que o metano é injetado no reator, uma vez que a reação de conversão do metano em $H_{2(g)}$ e $C_{(s)}$ é endotérmica e para ocorrer retira calor do sistema. Esse efeito da temperatura do sistema na produção de hidrogênio e carbono a partir de metano é mostrado na figura 37, que ilustra o diagrama de equilíbrio de 1 mol de metano em um processo puramente térmico (Fincke, 2002a).

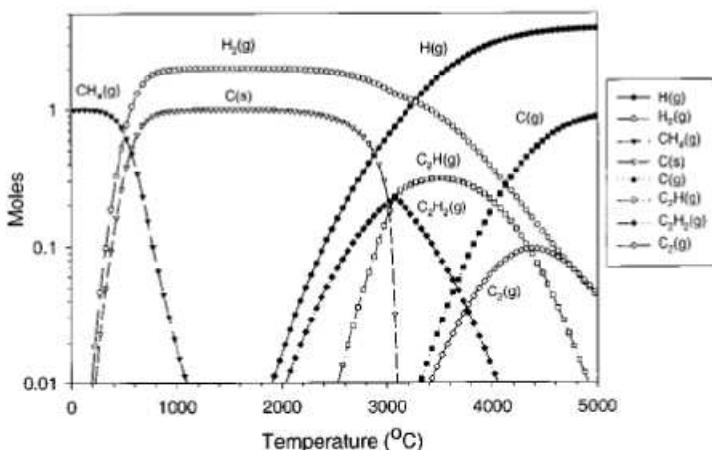


Figura 37: Diagrama de equilíbrio simplificado para 1 mol de metano (Fincke, 2002a)

Segundo estudos teóricos, a dissociação em equilíbrio do metano começa em torno de $500\text{ }^{\circ}C$ e é completo em aproximadamente 1.000

°C. Os produtos de equilíbrio entre 1.000 e 2.500 °C são carbono sólido e hidrogênio molecular. Observa-se que nessa faixa de temperatura o rendimento de $H_{2(g)}$ e $C_{(s)}$ é máximo e, portanto essa condição de temperatura deve ser mantida. Se o fluxo contendo os produtos for rapidamente resfriado em temperaturas que os produtos são estáveis, antes do processo de nucleação e crescimento do carbono, a composição de equilíbrio da figura 37 não é atingida, resultando na formação de acetileno, com rendimento teórico máximo de 98,5% a uma temperatura de aproximadamente 1.875 °C (Fincke, 2002a). Na prática, a formação de hidrocarbonetos insaturados (acetileno e etileno) é muito mais rápida que a completa decomposição em hidrogênio e a subsequente formação de carbono. Como afirmado anteriormente, o acetileno é o precursor da formação de anéis benzênicos e de aromáticos de cadeias maiores (Fincke, 2002b).

A decomposição do metano para produção de hidrogênio e carbono sólido é uma alternativa potencialmente e ambientalmente favorável. Em função da conversão do metano ser endotérmica, a fonte energética (plasma térmico) é bastante eficiente e além disso a emissão de CO_2 ou outros gases contaminantes é praticamente zero, uma vez que o sistema não é oxigenado.

Além de H_2 foram detectados também: acetileno (C_2H_2), etano (C_2H_6), etileno (C_2H_4), propino (C_3H_4), butadieno (C_4H_6), C_6^+ e ainda picos de compostos não identificados (tabela 16). Na prática, a velocidade de formação de hidrocarbonetos insaturados, primariamente acetileno, etileno e benzeno é muito mais rápida que a decomposição completa em hidrogênio. Isto se deve ao fato da termodinâmica não explicar adequadamente o mecanismo de formação do carbono. O processo é limitado pela cinética composta do processo de nucleação e do posterior crescimento de massa (Fincke, 2002b).

Tabela 16: Seletividade dos subprodutos formados a partir da pirólise do metano por plasma térmico

Vazão do CH ₄ (L.min ⁻¹)	1	3	5	7	10
	Seletividade (%)				
Acetileno (C ₂ H ₂)	2,14	5,49	6,87	6,49	6,27
Etileno (C ₂ H ₄)	1,28	1,27	1,59	2,61	3,00
Propino (C ₃ H ₄)	-	-	0,18	0,31	1,03
C ₆ ⁺	1,84	0,75	1,73	3,22	5,45
Butadieno (C ₄ H ₆)	-	0,03	0,07	0,06	-

Os resultados mostram que o acetileno é o segundo produto gasoso formado em maior quantidade. A obtenção de acetileno através da conversão direta de metano por plasma térmico é descrita no trabalho de Fincke e colaboradores, onde foi possível observar porcentagens de conversão próximas à 100 % com rendimento de 90 a 95 % de acetileno e 2 a 4 % de carbono sólido. A formação do acetileno compete com a formação do radical C₂H e é uma reação altamente endotérmica, sendo que uma grande quantidade de energia é necessária por unidade de massa de acetileno formada (Fincke 2002b; Rudiak, 1979).

Além dos produtos gasosos, grande quantidade de carbono sólido foi formada, o que não correu na pirólise da mistura CH₄/CO₂. A caracterização do carbono formado será discutida na seção 5.5.

5.2 Caracterização do carbono sólido produzido na degradação do metano

5.2.1 Negro de carbono

5.2.1.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite obter informações sobre a estrutura dos materiais, possibilitando diferenciar fulerenos, nanotubos, diamante, grafite e carbono amorfo. O espectro Raman da amostra de carbono (figura 38) apresenta picos centrados na região das bandas D, em torno em 1.340 cm⁻¹, sua harmônica em cerca de 2.800 cm⁻¹ e ainda da banda G, referente ao estiramento tangencial em torno de 1.590 cm⁻¹.

Espectros com estes perfis indicam que o carbono produzido na reforma do metano é constituído de carbono amorfo ou nanotubos de carbono de parede múltipla com defeitos ou impurezas, entretanto, devido às condições empregadas na decomposição do metano neste trabalho, como pressão atmosférica e ausência de catalisadores no interior da câmara de plasma, conclui-se que este material produzido é constituído de carbono amorfo, confirmado por microscopia eletrônica de varredura. O carbono amorfo, também conhecido como negro de carbono, apresenta alto grau de desordem cristalográfica.

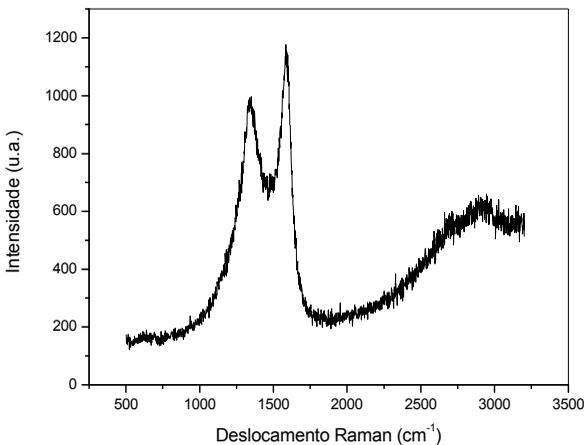


Figura 38: Espectro Raman da amostra de negro de carbono obtida através da pirólise do metano por plasma térmico

Não se observou o aparecimento de bandas na região de baixa frequência do espectro Raman, entre 100 e 500 cm^{-1} , o que sugere que não estão presentes na amostra estruturas organizadas de carbono como nanotubos de carbono de parede simples e fulerenos.

O trabalho desenvolvido por Fulcheri e colaboradores apresenta uma nova rota de produção de negro de carbono, na qual a operação é realizada por craqueamento de materiais carbonados na ausência de oxigênio, através do fornecimento de energia elétrica externa dada por um arco de plasma (Fulcheri, 2002).

A temperatura da zona de reação é de particular importância uma vez que é a grande responsável pelo tamanho da partícula do negro de carbono. Enquanto 70% de rendimento pode ser obtido com uma

baixa temperatura de reação (cerca de 1.450 °C), rendimentos de 50% de carbono são obtidos em temperaturas em torno 1.680 °C e o rendimento de carbono diminui excessivamente em altas temperaturas. Como consequência, a temperatura da reação é praticamente limitada a 1.700-1.800 °C (Fulcheri, 2002).

5.2.1.2 Microscopia eletrônica

O estudo conduzido por MEV, FEG e MET foi decisivo na caracterização da textura, ou seja, partículas elementares e sua agregação, bem como na caracterização da estrutura do carbono, por exemplo, cristalinidade. Isso porque o processo de plasma é um processo versátil que permite a obtenção de uma ampla gama de negros de carbono.

As propriedades morfológicas do carbono produzido na conversão do metano através de plasma térmico, investigadas através de microscopia eletrônica de varredura, são mostradas na figura 39 (a e b). Pode-se observar que o produto consiste de um grande número de nanopartículas orientadas aleatoriamente, não apresentando estruturas como nanotubos ou nanofibras de carbono.

Também é possível perceber que o material apresenta estrutura altamente desorganizada com tamanhos variados que vão desde algumas dezenas de nanômetros até alguns micrometros, características do negro de carbono na forma de agregados.

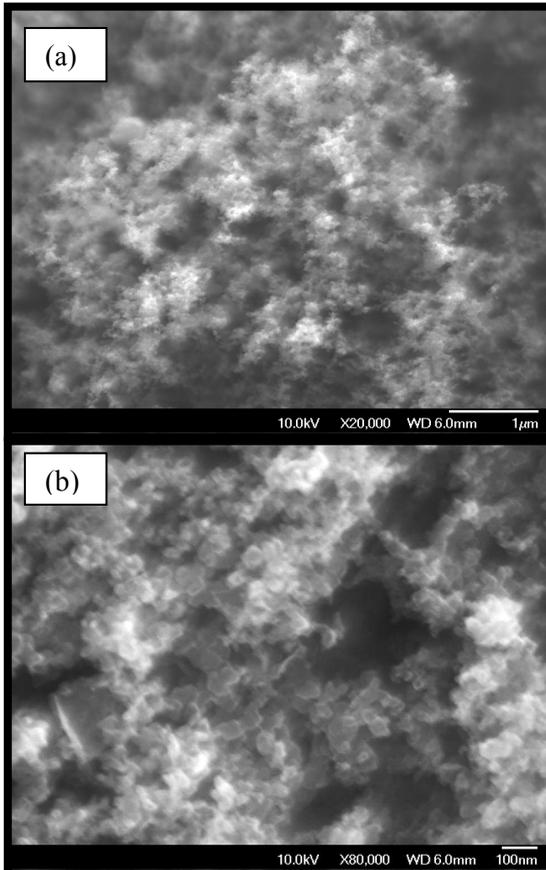


Figura 39 (a e b): MEV da amostra de negro de carbono obtida através da pirólise do metano por plasma térmico

A textura foi analisada segundo o tamanho das partículas e a morfologia dos agregados. O negro de carbono obtido por plasma foi caracterizado por apresentar uma grande quantidade de pequenas partículas elementares. A figura 40 (a e b) mostra que as partículas elementares se unem e formam agregados de carbono, morfologia característica de negros de carbono.

As partículas elementares quase não existem de forma isolada mas se fundem em agregados. Os agregados se formam quando as partículas individuais aderem-se a outras pela deposição de carbono. A estrutura do negro de carbono formado no reator depende em grande

parte da formação e concentração de partículas sólidas (Fulcheri, 2002).

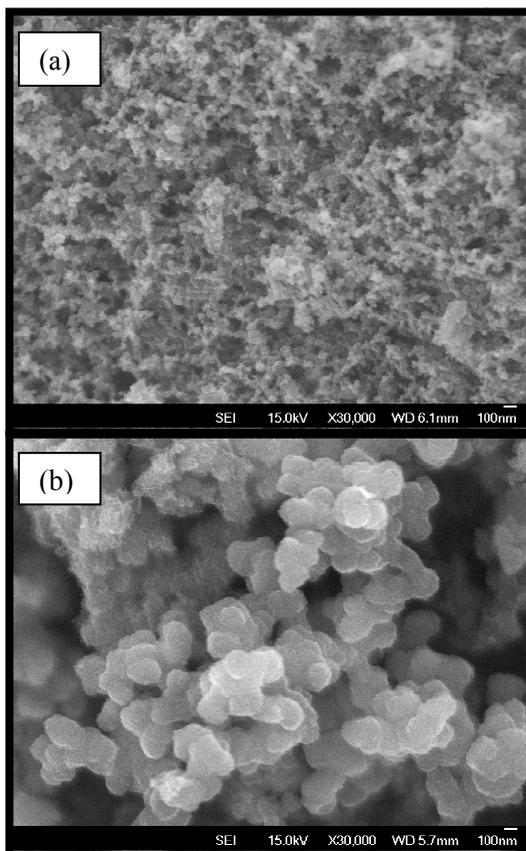


Figura 40 (a e b): FEG da amostra de negro de carbono obtida através da pirólise do metano por plasma térmico

A figura 41 (a, b e c) é uma alta magnificação de um agregado (apenas uma parte) onde é possível verificar que as partículas elementares apresentam cerca de 20 nm de diâmetro. Os agregados são bem ramificados, com muitos espaços abertos, assim, espera-se que o negro de carbono sintetizado neste trabalho apresente boas propriedades adsorventes (Kim, 2005).

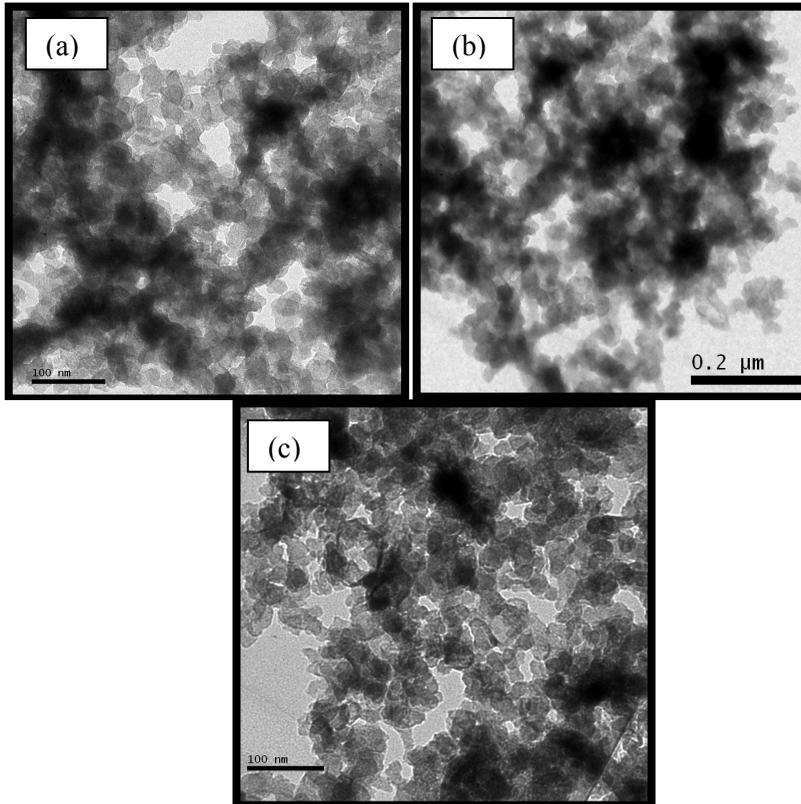


Figura 41 (a, b e c): MET da amostra de negro de carbono obtida através da pirólise do metano por plasma térmico

No trabalho desenvolvido por Kim e colaboradores foi mostrado o efeito da temperatura no tamanho das partículas produzidas na decomposição do metano por plasma térmico. Com o aumento da potência aplicada e consequentemente da temperatura do plasma, houve um aumento do tamanho das partículas produzidas. Nas condições de menores potências a temperatura do gás é diminuída pela injeção do metano. Nestas condições o crescimento ou transformação em grafite dos materiais carbonáceos não é significante e os produtos consistem de agregados de pequenas partículas de carbono (Kim, 2007).

Resultados similares foram obtidos no trabalho desenvolvido por Fulcheri e colaboradores, onde foi investigada a formação de negro de

carbono a partir da pirólise de diferentes substâncias, entre elas: etileno, metano, estireno e óleo combustível (Fincke, 2002a).

Kim e colaboradores mostraram a formação de negro de carbono similar ao obtido neste trabalho a partir da decomposição do metano usando plasma térmico híbrido RF-CC (Kim, 2005).

A Figura 42 mostra o resultado da análise MEV-EDS, sendo que a amostra é composta de 98,79 % de carbono e 1,21 % de ferro, que é proveniente da erosão da câmara de plasma provocado pela alta temperatura do jato de plasma.

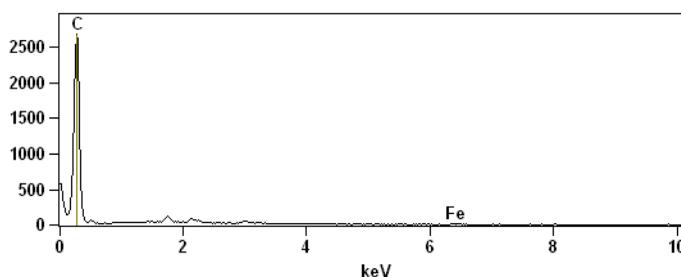


Figura 42: MEV-EDS da amostra de negro de carbono obtida através da pirólise do metano por plasma térmico

5.2.1.3 Entalpia de combustão

A entalpia de combustão do negro de carbono obtido neste trabalho foi determinada através de uma bomba calorimétrica. O valor obtido foi $\Delta_c H^\circ = -25,30 \text{ kJ.g}^{-1}$, sendo que a entalpia de combustão do negro de carbono puro é $\Delta_c H^\circ = -30,42 \text{ kJ.g}^{-1}$. Essa diferença na entalpia de combustão se deve a presença de impurezas na amostra, como por exemplo, ferro, mostrado na análise MEV-EDS.

5.2.1.4 Área específica, volume de poros e diâmetro médio de poro

As isotermas de adsorção-dessorção estabelecem a relação entre a quantidade molar de N_2 adsorvida ou dessorvida pelo material em função da pressão relativa P/P_0 , onde P é a pressão de trabalho e P_0 a pressão de vapor do N_2 na temperatura de 77 K (Garcia, 2007).

As curvas de distribuição de tamanhos de poros são importantes para o estudo da estrutura porosa, estando relacionadas à área total do

sólido e à homogeneidade do material obtido (Garcia, 2007). Segundo Flory, que classifica os materiais de acordo com o tamanho dos poros, materiais com tamanho de poros inferior a 2 nm são constituídos por microporos, poros entre 2 – 50 nm mesoporos e acima de 50 nm macroporos (Flory, 1953).

Entre os métodos que podem ser usados para a determinação da distribuição de tamanho de poros, o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) é o mais indicado para a caracterização de sólidos microporosos e mesoporosos com diâmetro de poro de até 50 nm (Teixeira, 2001; Barrett, 1951). O método BJH utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros com o decréscimo da pressão (Teixeira, 2001).

A isoterma de adsorção/dessorção de N₂ obtida para o negro de carbono sem ativação (figura 43) é característica de processos de adsorção em múltiplas camadas sobrepostas e ocorrem em sólidos não-porosos ou macroporosos (poros maiores que 50 nm), sendo que a histerese na isoterma indica a presença de mesoporos (de Almeida, 2007). A curva de distribuição de poros baseado no método BJH (figura 44) mostra que o diâmetro médio dos poros é cerca de 130 nm, confirmando a estrutura macroporosa.

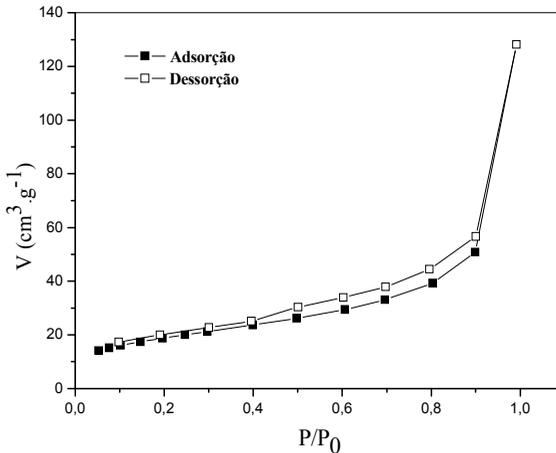


Figura 43: Isoterma de adsorção/dessorção do negro de carbono sem ativação

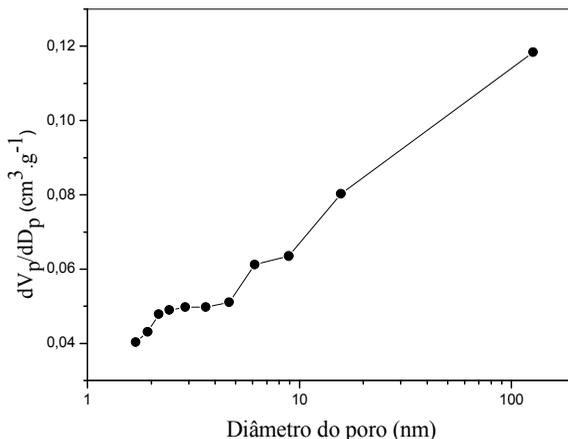


Figura 44: Curva de distribuição de diâmetro de poros baseado no método BJH para o negro de carbono sem ativação

As curvas de distribuição de tamanhos de poros são apresentadas na figura 44, onde dV_p é a variação de volume de poros quando o diâmetro de um poro cilíndrico varia de D_p a $D_p \pm dD_p$. A altura da curva em qualquer ponto ao longo de D_p reflete não apenas o volume de poro naquele ponto, mas também a pressão na qual o gás foi inserido nos poros (Garcia, 2007). O valor do diâmetro médio de poros se refere ao máximo de sua distribuição (moda).

A isoterma de adsorção/dessorção obtida para a amostra de negro de carbono ativada quimicamente com KOH a 500 °C (figura 45) mostra perfil semelhante ao da amostra de negro de carbono sem ativação. A isoterma é característica de material macroporoso, porém também é observada a presença de mesoporos, indicado pela histerese (de Almeida, 2007). A curva de distribuição de poros baseado no método BJH (figura 46) mostra que o diâmetro médio dos poros é cerca de 120 nm, confirmando a estrutura macroporosa.

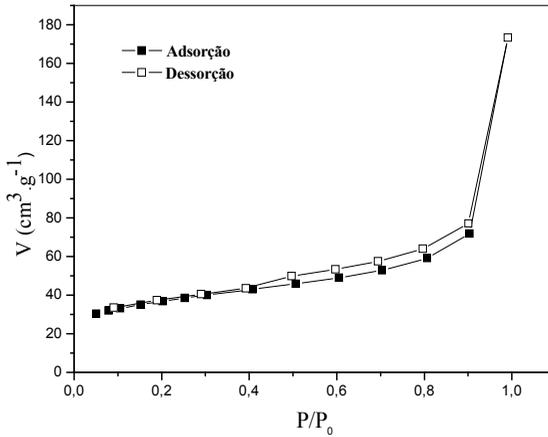


Figura 45: Isoterma de adsorção/dessorção do negro de carbono ativado com KOH a 500 °C

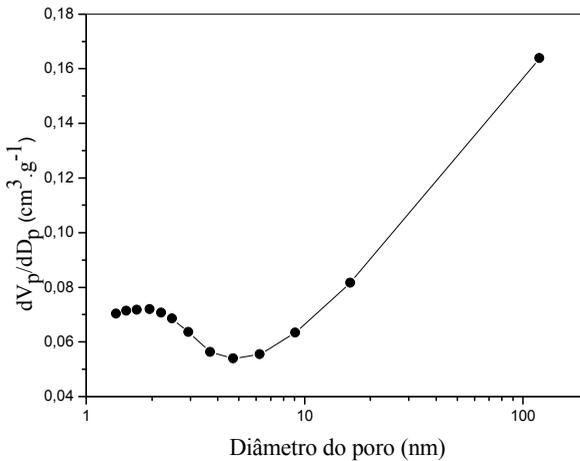


Figura 46: Curva de distribuição de diâmetro de poros baseado no método BJH para o negro de carbono ativado com KOH a 500 °C

A isoterma da amostra de negro de carbono ativada com KOH e CO₂ (figura 47) é uma isoterma do tipo II, também característica de processos de adsorção em múltiplas camadas sobrepostas. Nesse caso, a

curva de distribuição de diâmetro de poros (figura 48) mostra que o diâmetro médio dos poros é de 15 nm, o que indica a predominância de mesoporos, confirmada pela pronunciada histerese presente na isoterma.

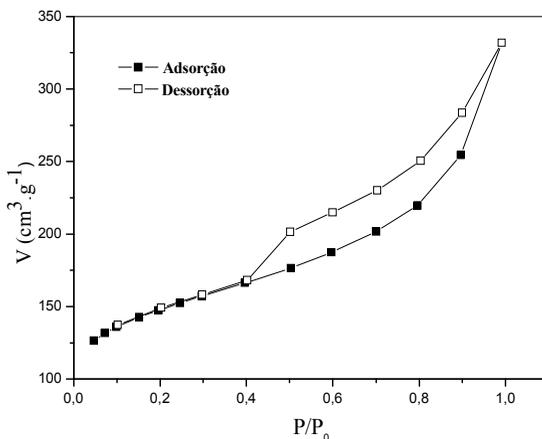


Figura 47: Isoterma de adsorção/dessorção do negro de carbono ativado com KOH/CO₂ a 500 °C

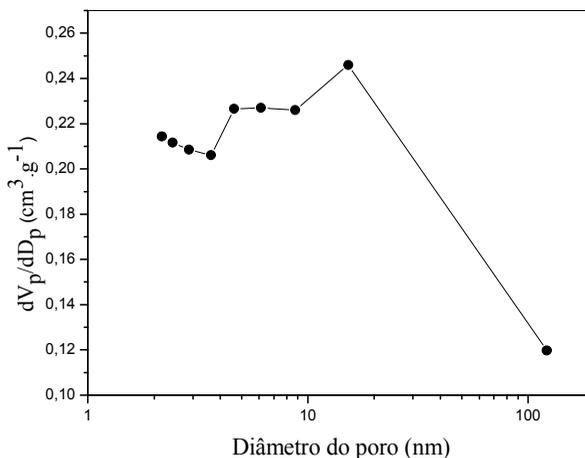


Figura 48: Curva de distribuição de diâmetro de poros baseado no método BJH para o negro de carbono ativado com KOH/CO₂ a 500 °C

A tabela 17 mostra a área superficial específica determinada pelo método BET, o volume total de poros e o diâmetro médio dos poros para todas as amostras de negro de carbono. Verifica-se que a área específica do negro de carbono sofre variação dependendo do método de ativação. A amostra de negro de carbono sem ativação apresenta $S_{BET} = 66 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto a amostra de negro de carbono ativada com KOH e KOH/CO₂ apresentam $S_{BET} = 122 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $S_{BET} = 480 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Esses resultados mostram que os processos de ativação foram favoráveis ao aumento da área específica das amostras de negro de carbono, o que favorece as propriedades adsorventes do material. O volume total de poros das amostras ativadas também aumentou em relação ao negro de carbono não ativado, sendo que o maior valor de volume total de poros foi obtido para a amostra de negro de carbono ativada com KOH/CO₂. O diâmetro médio dos poros diminuiu quando as amostras são ativadas e essa diminuição é mais pronunciada na amostra ativada com KOH/CO₂, sendo que as amostras sem ativação e ativada com KOH são materiais macroporosos, enquanto a amostra ativada com KOH/CO₂ é mesoporosa.

Tabela 17: Área específica, volume de poros e diâmetro médio dos poros para os diferentes tipos de negro de carbono

Negro de carbono	Área específica $S_{BET} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Volume de poros $V_p (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Diâmetro médio dos poros $D_{BJH} (\text{nm})$
Sem ativação	66	$2,77 \times 10^{-2}$	130
Ativado com KOH	122	$5,5 \times 10^{-2}$	120
Ativado com KOH/CO ₂	480	$2,2 \times 10^{-1}$	15

A área específica das amostras de negro de carbono obtidas nesse trabalho foram comparadas à das amostras obtidas por Fulcheri e colaboradores (Fulcheri, 2002) que utilizou 4 diferentes matérias-primas (CH₄, C₂H₂, C₈H₈ e óleo combustível) para a obtenção de negro de carbono por plasma CC. Além disso, os resultados de área específica foram comparados também com duas amostras de negros de carbono industriais, como mostra a tabela 18.

Tabela 18: Comparação entre as características do negro de carbono obtido nesse trabalho com a literatura (Fulcheri, 2002; Kim, 2005)

Negro de carbono	IRB#7	Ensac o 250	Black A	Black B	Black C
Processo	Fornalha	MMM	Plasma	Plasma	Plasma
Matéria-prima	* Óleo comb.	Óleo comb.	CH ₄	C ₈ H ₈	C ₂ H ₄
Área específica (m ² .g ⁻¹)	80	65	65	52	80

Verifica-se que os valores de área específica dos negros de carbono obtidos a partir de diferentes métodos e matérias-primas podem ser perfeitamente comparáveis com os resultados obtidos nesse trabalho, onde a área específica encontrada foi $S_{BET} = 66 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

5.2.1.5 Titulação de Boehm

A tabela 19 mostra o resultado obtido a partir da titulação de Boehm, onde foi possível determinar a quantidade de grupos ácidos e básicos presentes na superfície do negro de carbono sem ativação e ativado com KOH. Os resultados obtidos para o negro de carbono ativado com KOH/CO₂ foram semelhantes ao negro de carbono ativado apenas com KOH.

Tabela 19: Resultados da análise dos sítios ácidos e básicos de acordo com o método de Boehm

Negro de carbono	Ácidos Carbox.	Lactonas	Fenólicos	Total de sítios ácidos	Total de sítios básicos
(mmol.g⁻¹)					
Sem ativação	0,06	0,03	0,06	0,15	0,06
Ativado com KOH	1,35	1,08	0,14	2,57	0,37

Os resultados mostram que a superfície das duas amostras, sem ativação e ativada com KOH, apresenta tanto grupos ácidos quanto grupos básicos, entretanto, o total de sítios ácidos é maior que o total de sítios básicos. Todos os grupos ácidos normalmente encontrados em negros de carbono ativados (carboxílicos, lactônicos e fenólicos) estão presentes em ambas as amostras, porém grupos como os carboxílicos em maior quantidade que grupamentos fenólicos e lactonas. Considerando que a força ácida dos grupos diminui na seguinte ordem: carboxílicos > lactônicos > fenólicos (Polovina, 1997), verifica-se que o negro de carbono ativado com KOH, por apresentar maior quantidade de grupos ácidos em especial grupos carboxílicos ($1,35 \text{ mmol.g}^{-1}$), tem caráter mais ácido que o negro de carbono sem ativação que apresenta $0,06 \text{ mmol.g}^{-1}$ de grupos carboxílicos. Esse fato justifica o $\text{pH} = 5,0$ do negro de carbono ativado com KOH e o $\text{pH} = 6,8$ do negro de carbono sem ativação. Os grupos fenólicos são extremamente fracos e sua desprotonação ocorre apenas em pH maior que 10 (Guilarduci, 2006).

O negro de carbono sem ativação apresenta uma menor quantidade total de sítios ácidos e básicos em comparação ao negro de carbono ativado com KOH. Isso mostra que o processo de ativação química promoveu esse aumento no número de sítios ácidos e básicos, uma vez que na ativação química ocorrem reações químicas na superfície do material.

Verifica-se também que o total de sítios ácidos e básicos no negro de carbono sem ativação é baixo. Isso porque a matéria-prima (CH_4) que o origina não apresenta esses grupamentos de superfície, o que não ocorre, por exemplo, para negros de carbono provenientes de fontes como madeira ou outras matérias orgânicas que são utilizadas como precursoras. Essas fontes precursoras apresentam uma grande quantidade de grupamentos ácidos e básicos na sua estrutura e isso reflete na obtenção de materiais com maior número de sítios na sua superfície.

O fato do negro de carbono sem ativação apresentar uma baixa quantidade de sítios na sua superfície faz com que ele tenha um caráter hidrofóbico (figura 49a), o que é melhorado após a ativação com KOH. Isso sugere que a própria ativação promove a formação de grupamentos que deixam o negro de carbono com um caráter mais hidrofílico (figura 49b). Convém ressaltar que a hidrofobicidade do negro de carbono não ativado dificultou o processo de titulação das amostras, o que pode levar a erros de medidas.

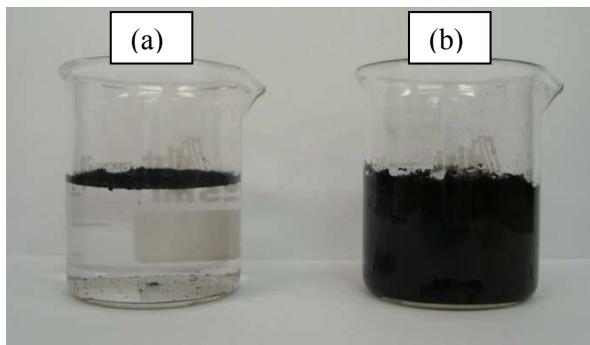


Figura 49: Hidrofilicidade do negro de carbono:
(a) sem ativação (b) ativado com KOH a 500 °C

A concentração total de sítios básicos de 0,06 e 0,37 mmol.g^{-1} para os negros de carbono sem ativação e ativado com KOH, respectivamente, reflete a contribuição dos planos grafíticos para o comportamento ácido-base da superfície do material (Guilarduci, 2006).

Para efeito de comparação, os resultados obtidos neste trabalho foram relacionados aos de um negro de carbono ativado comercial. A tabela 20 mostra os resultados da análise dos sítios ácidos e básicos de acordo com o método de Boehm para o negro de carbono ativado comercial (Fluka) (Guilarduci, 2006).

Tabela 20: Comparação entre os resultados de grupos ácidos e básicos obtidos nesse trabalho com a literatura

Referência	Ácidos carbox.	Lactonas	Fenólicos	Total de sítios áci.	Total de sítios bás.
(mmol.g⁻¹)					
Guilarduci, 2006	0,00	0,03	0,37	0,40	0,30
Esse trabalho Sem ativação	0,06	0,03	0,06	0,15	0,06
Esse trabalho Ativado com KOH	1,35	1,08	0,14	2,57	0,37

Verifica-se que o negro de carbono ativado comercial não apresenta grupamentos carboxílicos, ao contrário do resultado obtido neste trabalho, aonde esses grupamentos são predominantes. Em contrapartida, o total de sítios ácidos é maior que o total de sítios básicos.

A perda de massa do negro de carbono foi determinada através da equação 38 e o rendimento obtido foi igual a 99,4 %, sendo, portanto, a perda de massa igual a 0,6 % após aquecimento. Essa perda de massa se deve à umidade presente na amostra.

5.2.2 Nanotubos de carbono

5.2.2.1 Espectroscopia Raman

O espectro Raman de uma amostra que contém nanotubos de carbono apresenta regiões específicas de identificação (figura 50). A banda D (1.200 a 1.400 cm⁻¹) é atribuída à presença de estruturas desordenadas, como nanotubos defeituosos e carbono amorfo. A harmônica da banda D aparece entre 2.450 e 2.650 cm⁻¹ e é geralmente chamado de G'. A banda G (1.500 a 1.600 cm⁻¹) está associada a

nanotubos perfeitos e os modos vibracionais chamados de respiração radial (radial breathing modes, RBM) são observados em baixas frequências do espectro (entre 100 e 600 cm^{-1}) e são característicos de SWCNTs (Belin, 2005).

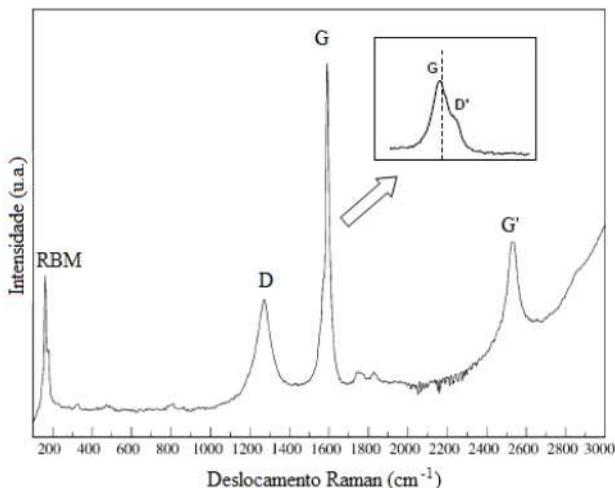


Figura 50: Exemplo de espectro Raman de uma amostra de nanotubos de carbono (Belin, 2005)

A figura 51 mostra o espectro Raman de amostras de nanotubos de carbono obtidas através da pirólise do metano por plasma térmico utilizando diferentes catalisadores no reator. Os catalisadores foram obtidos do LABOCATH – Laboratório de Catálise Heterogênea da UFSC. Em todos os espectros foram observadas duas bandas intensas em 1.333 a 1.353 cm^{-1} e 1.582 a 1.595 cm^{-1} atribuídas às bandas D e G, respectivamente. A banda D, geralmente relacionada à presença de carbono amorfo e/ou defeitos, impurezas e falhas estruturais da folha de grafite. A banda G indica estruturas de carbono ordenado e/ou grafítico. Esse perfil de espectro Raman é característico de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, sendo que apenas na amostra obtida com 5Ni/Al₂O₃ foi observada a presença de bandas RBM, o que indica a presença de nanotubos de carbono de parede simples.

Nas amostras analisadas a banda D sempre aparece acima de 1.300 cm^{-1} , e a largura de todas as bandas D é superior a 60 cm^{-1} , fato que caracteriza nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Arrepali, 2004).

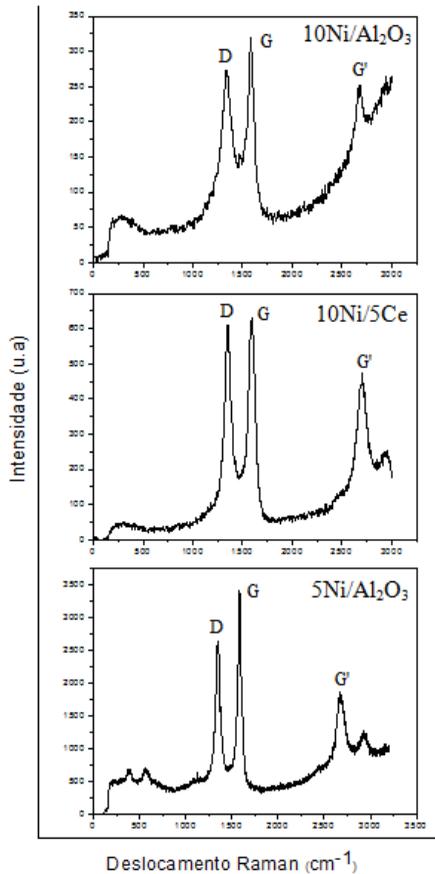


Figura 51: Espectros Raman das amostras de nanotubos de carbono obtidas com diferentes catalisadores

A relação entre as áreas das bandas D e G, dada por (I_D/I_G) fornece o chamado “parâmetro de qualidade” e reflete a proporção de nanotubos perfeitos numa determinada amostra (Bystrzejewski, 2008). A presença de estruturas relativamente perfeitas e nanotubos de carbono mais puros é evidenciada quanto mais próximo de zero for essa relação. Os valores de I_D/I_G obtidos são mostrados na tabela 21.

Tabela 21: Relação entre as bandas D e G das diferentes amostras de nanotubos de carbono

Amostra	I_D/I_G
5Ni/Al ₂ O ₃	0,73
10Ni/5Ce	0,95
10Ni/Al ₂ O ₃	0,78

A relação I_D/I_G para todas as amostras indica a presença de nanotubos de carbono impuros ou com defeitos, sendo que a amostra obtida com 5Ni/Al₂O₃ apresenta o menor valor para a relação I_D/I_G o que indica que essa amostra é a que apresenta nanotubos de carbono mais puros. Isso é confirmado pela presença de nanotubos de carbono de parede simples na amostra, uma vez que essas estruturas apresentam alto grau de grafitação. A amostra obtida com 10Ni/5Ce apresenta $I_D/I_G = 0,95$ indicando portanto a presença de grande quantidade de impurezas, como carbono amorfo, ou nanotubos com defeitos.

5.2.2.2 Microscopia eletrônica

O carbono formado na presença de catalisadores foi caracterizado por MET, o que permitiu obter informações acerca da morfologia do material. Os resultados obtidos nos testes realizados com o catalisador 10Ni/Al₂O₃ são mostrados na figuras 52 (a e b).

As imagens mostram que após as reações realizadas na presença do catalisador 10Ni/Al₂O₃ estão presentes nanotubos de carbono. Os filamentos formados são bastante heterogêneos, sendo que os tubos têm alguns micrometros de comprimento e diâmetro externo entre 20 e 40 nm. O diâmetro dos nanotubos está relacionado com o diâmetro da nanopartícula de catalisador (Serp, 2003), indicando que o catalisador 10Ni/Al₂O₃ é composto por partículas metálicas de níquel de diferentes tamanhos. A análise das amostras de carbono por MET revela também a presença de grande quantidade de carbono amorfo, representada pelas partes mais escuras da microscopia. Esse resultado que mostra a presença de impurezas na amostra de nanotubos de carbono está em concordância com o que foi observado e discutido a partir da espectroscopia Raman. Observa-se também pela micrografia a presença de uma grande quantidade de defeitos nos nanotubos de carbono, como

estreitamentos e formatos sinuosos, justificando o elevado valor da razão I_D/I_G obtido pelo espectro Raman.

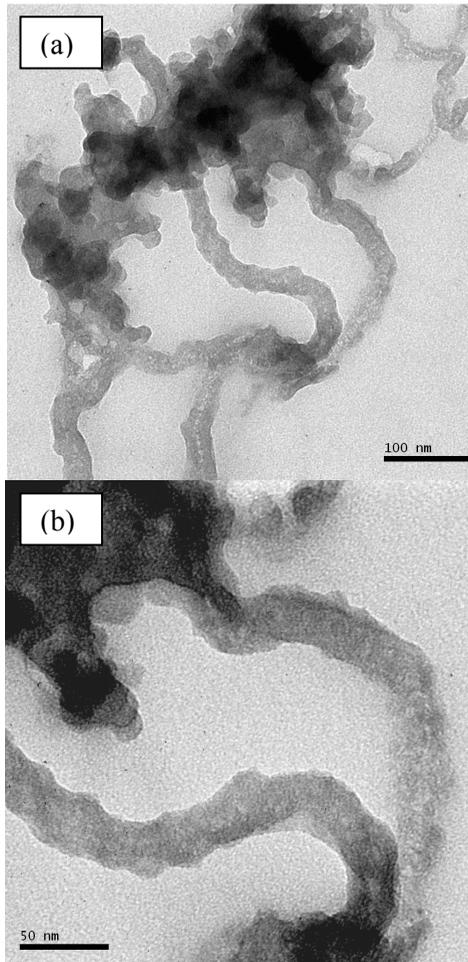


Figura 52 (a e b): Imagens de MET após as reações realizadas na presença do catalisador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

As imagens de MET do material carbonáceo obtido após o teste realizado com o catalisador $10\text{Ni}/5\text{Ce}$ indicou o crescimento de nanotubos de carbono como pode ser observado nas figuras 53 (a e b). O diâmetro médio dos filamentos formados é de 50 nm. Observa-se ainda

uma grande quantidade de carbono amorfo na amostra e também a presença de partículas de níquel metálico (regiões em tom mais escuro) anexas aos tubos e no interior deles.

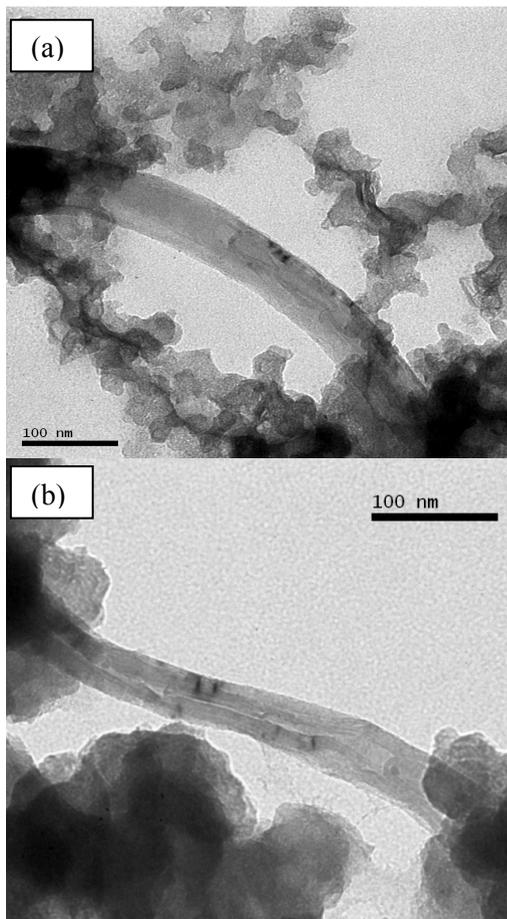


Figura 53 (a e b): Imagens de MET após as reações realizadas na presença do catalisador 10Ni/5Ce

Nos testes realizados na presença do catalisador 5Ni/Al₂O₃ observa-se uma grande quantidade de filamentos de carbono, com diâmetros variados, estimado entre 20 e 100 nm e comprimento de alguns micrometros (figura 54 a e b). Isso mostra que o catalisador

$5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é composto por partículas metálicas de níquel de diferentes tamanhos, o que proporciona nanotubos de carbono com diâmetros variados. Os nanotubos formados apresentam defeitos, como pode ser observado pelo formato sinuoso dos tubos. Além dos nanotubos de carbono, também é possível visualizar grande quantidade de carbono amorfo.

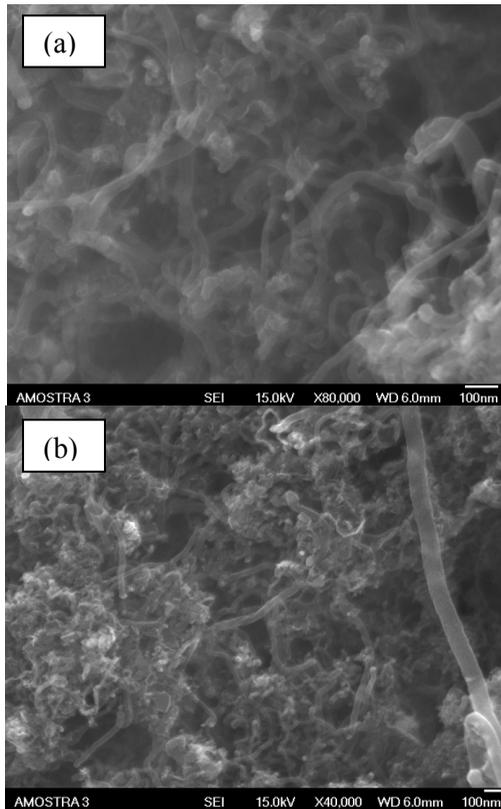


Figura 54 (a e b): Imagens de MET após as reações realizadas na presença do catalisador $5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Verificou-se que a formação de nanotubos de carbono está diretamente relacionada com a presença de catalisadores no sistema reacional, uma vez que nas amostras obtidas sem catalisador observou-se apenas a presença de carbono amorfo.

Em geral, a síntese de nanotubos de carbono ocorre na presença de um metal catalisador. Quando carbono é dissolvido em nanopartículas de um metal de transição, é formada uma rede cilíndrica grafitica com comprimento na ordem de micrometros e diâmetro na ordem de nanometros (Niyogi, 2002).

A formação de nanotubos de carbono a partir da pirólise de gases por plasma térmico na presença de catalisador é relatada nos trabalhos desenvolvidos por D. Harbec e colaboradores (Harbec, 2007), M. Bystrzejewski e colaboradores (Bystrzejewski, 2008) T. Ohishi e colaboradores (Ohishi, 2008), S.I. Choi e colaboradores (Choi, 2006), A.P.J. Pacheco e colaboradores (Pacheco, 2004).

5.3 Estudos de adsorção

Foram realizados experimentos variando-se a concentração inicial de corante entre $0,35 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ a $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$, conforme metodologia descrita no item 4.9. Alíquotas foram retiradas em tempos regulares e os dados de absorbâncias necessários para o cálculo da concentração da solução após adsorção foram obtidos em equipamento UV-vis.

A figura 55 ilustra um comportamento típico da seqüência de espectros de UV-vis obtidos para o corante Reativo Preto 5 durante o processo de adsorção.

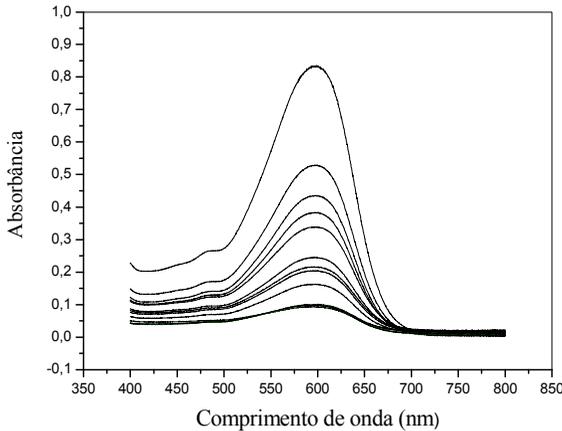


Figura 55: Espectros de UV-vis do corante Reativo Preto 5 coletados a cada intervalo de tempo durante o processo de adsorção

Os resultados mostram que a absorvância máxima ocorre no comprimento de onda $\lambda_{\text{máx}} = 599 \text{ nm}$. A diminuição gradativa da absorvância indica a diminuição da concentração do corante em solução, como conseqüência da adsorção das moléculas do corante Reativo Preto 5 pelo adsorvente. A partir dos dados de absorvância obtidos e através da curva de calibração do corante foi possível calcular a concentração da solução após adsorção e, conseqüentemente, a quantidade de corante adsorvida com o tempo.

A figura 56 mostra a variação da quantidade de corante adsorvido (q_t) com o tempo para o teste com $C_0 = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

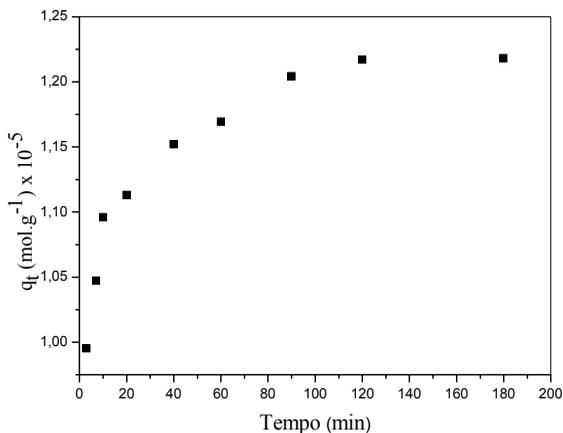


Figura 56: Quantidade de corante adsorvida versus tempo 25°C para a concentração inicial $C_0 = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

O gráfico mostra que aumentando o tempo de contato entre adsorvente e adsorbato ocorre um aumento na quantidade adsorvida, até o sistema atingir o equilíbrio.

Para $C_0 = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, o sistema levou cerca de 120 minutos para atingir o equilíbrio, enquanto para $C_0 = 4,00 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (maior concentração utilizada) o tempo para atingir o equilíbrio foi superior a 200 minutos. Evidencia-se, portanto, que para soluções mais concentradas o tempo para que o sistema atinja o equilíbrio de adsorção é maior.

A partir dos dados de quantidade adsorvida *versus* tempo foi possível obter a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (q_e). Em muitos casos o valor de q_e é determinado por extrapolação da curva.

A tabela 22 mostra os valores de (q_e) obtidos para todas as concentrações estudadas.

Tabela 22: Quantidade de corante adsorvido (q_e) no equilíbrio a 25 °C para diferentes concentrações iniciais (C_0)

C_0 (mol.L ⁻¹) x 10 ⁻⁴	q_e (mol.g ⁻¹) x 10 ⁻⁵
0,35	0,43
0,5	0,62
1,0	0,74
1,5	1,13
2,0	1,21
3,0	1,36
4,0	1,35

Analisando a tabela 22 é possível verificar que os valores de q_e aumentam com o aumento de C_0 até se tornarem praticamente constantes, como pode ser observado para as duas últimas concentrações. Neste ponto, a superfície do negro de carbono ativado fica saturada e mesmo que a concentração inicial do corante seja aumentada, o valor de q_e não sofrerá variações significativas. Observa-se que para $C_0 = 4,00 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ o valor de q_e sofre uma pequena diminuição que pode ser justificada em função deste parâmetro ser experimental e por isso passível de erros.

5.3.1 Cinética do processo de adsorção

A cinética do processo de adsorção do corante Reativo Preto 5 em negro de carbono ativado foi investigada através das equações de pseudoprimeira ordem (equação 17) e pseudosegunda ordem (equação 18). Os dados obtidos com os experimentos de adsorção não se ajustaram ao modelo de pseudoprimeira ordem, também chamada equação de Lagergren, e sim ao modelo de pseudosegunda ordem, como mostra a figura 57.

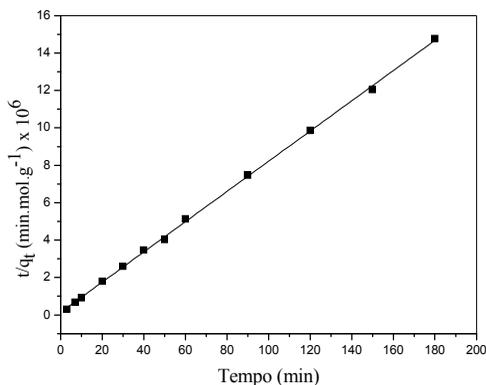


Figura 57: Ajuste dos dados ao modelo de pseudosegunda ordem

Os altos valores obtidos para o coeficiente de correlação $r^2 = 0,999$ indicam que os dados de adsorção se ajustam bem o modelo cinético de pseudosegunda ordem. Resultados similares foram observados na remoção de azul de metileno de efluentes por adsorção em argila montmorilonita (Almeida, 2009) e adsorção de Acid Red 57 em calcinado alunite (Tunali, 2006).

Segundo a teoria cinética de adsorção, a constante de velocidade de pseudosegunda ordem depende da concentração dos dois componentes, ou seja, o adsorvente e do adsorbato (Ho, 1999).

Assumindo que a concentração do adsorvente é constante durante o processo de adsorção e que a concentração de sítios ativos sofre mudanças na superfície conforme os sítios vão sendo ocupados por moléculas do adsorbato, a taxa de adsorção depende da taxa com que as moléculas de adsorbato colidem com a superfície, que é proporcional à concentração de adsorbato; da probabilidade de colisões eficazes das moléculas adsorbato com os sítios ativos disponíveis na superfície adsorvente e com o aumento da temperatura do meio, o que aumenta a energia de adsorção do sistema e também aumenta a difusão intrapartícula (Rudzinski, 2006).

5.3.2 Isotermas de adsorção

Através dos experimentos de adsorção realizados a 25 °C foi possível calcular a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (q_e) e, conseqüentemente, a concentração da solução no equilíbrio (C_e). Com esses dados foi possível obter a isoterma de adsorção a 25 °C, apresentada na figura 58.

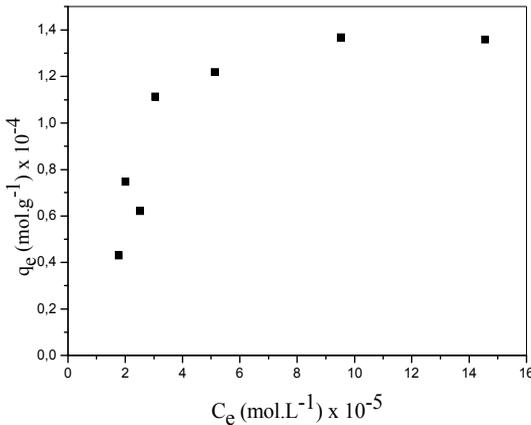


Figura 58: Isoterma de adsorção para a adsorção do corante reativo preto 5 sobre negro de carbono ativado a 25 °C

Os pontos experimentais da isoterma de adsorção foram interpretados de acordo com os modelos de Langmuir (equação 14) e Freundlich (equação 16). A figura 59 mostra o gráfico de C_e/q_e versus C_e , segundo a equação de Langmuir e a figura 60 mostra o gráfico $\ln q_e$ versus $\ln C_e$, segundo a equação de Freundlich, ambas na forma linearizada.

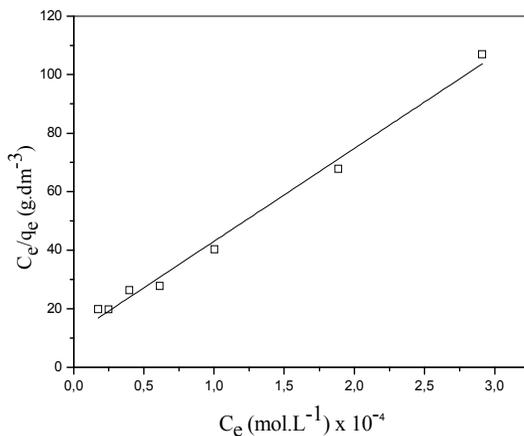


Figura 59: Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção segundo o modelo de Langmuir ($r^2 = 0,983$)

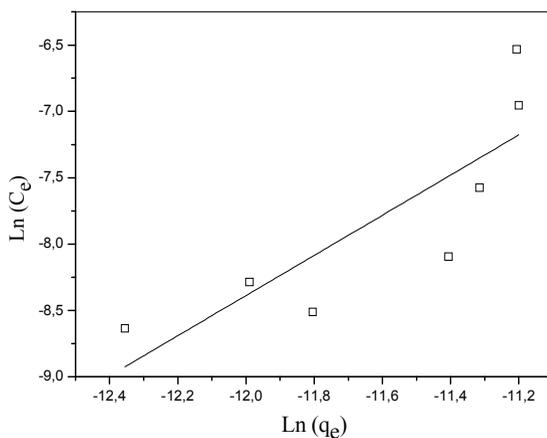


Figura 60: Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção segundo o modelo de Freundlich ($r^2 = 0,412$)

Verifica-se, portanto, que os dados obtidos ajustaram-se melhor ao modelo da isoterma de Langmuir ($r^2 = 0,983$) do que ao modelo de Freundlich ($r^2 = 0,412$). O modelo de Langmuir assume que o adsorbato distribui-se igualmente sobre a superfície do adsorbente em

monocamadas, onde cada sítio da superfície liga-se a apenas uma molécula do adsorbato. Admite também que a energia de ligação é igual para todas as interações, independente da vizinhança e que as moléculas que estão adsorvidas na superfície não interagem entre si.

A tabela 23 mostra o valor dos parâmetros calculados a partir da isoterma de Langmuir (Equação 14).

Tabela 23: Parâmetros calculados a partir da isoterma de Langmuir a 25°C

Parâmetros	Valor obtido
a_L (dm ³ mol ⁻¹)	4,59 x 10 ³
K_L (dm ³ g ⁻¹)	0,07
q_e (mol g ⁻¹)	1,36 x 10 ⁻⁵
Q (mol g ⁻¹)	1,60 x 10 ⁻⁵
Q (mg g ⁻¹)	15,87
C_0 (mol.L ⁻¹)	2,50 x 10 ⁻⁴
r^2	0,983

O valor de Q é a quantidade de corante necessária por unidade de peso do adsorvente para obter a cobertura completa da monocamada sobre a superfície do adsorvente. Assim, presume-se que quanto maior a área de superfície e o volume de microporos maior a capacidade de adsorção do adsorvente. A Tabela 24 mostra as capacidades de adsorção (Q), de carvões ativados obtidos a partir de diferentes matérias-primas.

Tabela 24: Comparação da capacidade de adsorção para carvões ativados obtidos a partir de fontes diferentes

Carvão ativado	Q (mg.g⁻¹)	Referência
Pirólise do metano	15,87 ^a	Este trabalho
ACTITEX FC	9,58 ^a	(Donnaperna, 2009)
1201- PICA Company		
Casca de avelã	8,82 ^b	(Aygün, 2003)
Caroço de damasco	4,11 ^b	(Aygün, 2003)
Espiga de milho	5,00 ^b	(Kadirvelu, 2003)
Serragem de coqueiro	4,70 ^b	(Kadirvelu, 2003)

^a Reativo Preto 5; ^b Azul de metileno

Como pode ser visto, em geral, os valores Q da equação de Langmuir estão abaixo de 10 mg.g^{-1} e o negro de carbono obtido nesse trabalho acima de 15 mg.g^{-1} . Embora os valores de Q são obtidos para carbonos diferentes e também para corantes diferentes, os resultados apresentados na tabela 24 podem ser usados para comparar a eficiência de adsorção. O parâmetro Q representa a capacidade de adsorção quando a superfície é totalmente coberta com moléculas de corante, e auxilia na comparação da eficiência de adsorção para carvões ativados obtidos a partir de fontes diferentes.

6 Conclusões

• Degradação da mistura CH₄/CO₂

De acordo com os resultados apresentados verificou-se que a pirólise da mistura CH₄/CO₂ por plasma térmico de argônio é viável. As análises de cromatografia gasosa revelaram que a porcentagem de degradação do metano diminuiu com o aumento de CO₂ no sistema, sendo a conversão média do CH₄ na mistura CH₄/CO₂ igual 82,7 %. A porcentagem de degradação do CO₂ também diminuiu com o aumento da vazão de CO₂ mantendo fixa a vazão de metano em 3 L.min⁻¹.

Os principais produtos formados foram o H₂ e CO, ou seja, o gás de síntese, sendo que a seletividade desses produtos pode ser calculada através de fórmulas que relacionam o número de mols produzidos com o número de mols de CH₄ e CO₂ que foram consumidos na reação. Os resultados mostraram que a seletividade do CO e do H₂ diminuíram com o aumento da vazão de CO₂ no sistema. Isso ocorreu porque para vazões maiores de CO₂, as conversões do metano e do dióxido de carbono também diminuem e isso resulta na diminuição da formação do gás de síntese (H₂ + CO). Além do gás de síntese, o acetileno é o produto gasoso formado em maior concentração, sendo que a sua formação diminuiu com o aumento da concentração de CO₂ no sistema. Isso ocorreu porque o aumento de CO₂ conduz à formação de fuligem (carbono sólido). Foram detectados também: acetileno (C₂H₂), etileno (C₂H₄), propino (C₃H₄), C₆⁺ e ainda picos de compostos não identificados. Nenhum composto oxigenado foi identificado, indicando uma alta seletividade na produção de CO. A habilidade de conversão calculada foi de 2,78 mmol (CH₄ + CO₂). kJ⁻¹.

O processo de pirólise da mistura CH₄/CO₂ é um processo ambientalmente viável, uma vez que não emite gases tóxicos como NO, NO₂ e SO₂. Em comparação a outros tipos de descarga por plasma, a tecnologia de plasma térmico oferece vantagens como alta conversão de reagentes e rendimento dos produtos, permitindo trabalhar com grandes vazões gasosas e, portanto, pode ser aperfeiçoada para aplicação industrial.

Além disso, o gás de síntese foi obtido em altas concentrações sem o uso de catalisadores, o que em processos convencionais, agrega custos e limitações ao processo.

• Reforma do metano por plasma térmico

As análises cromatográficas revelaram que no branco apenas o CH_4 foi detectado com área significativa, já na amostra observou-se o aparecimento de picos referentes ao H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 e C_6^+ , sendo estes os produtos da reação de pirólise do metano por plasma térmico. A conversão do metano aumentou gradativamente com o aumento da vazão de metano no sistema, chegando ao valor máximo de 98,4 % quando a vazão de metano foi igual a $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Para vazões maiores, a degradação do metano diminuiu e isso ocorreu porque mantendo a potência aplicada constante ($P = 6,7 \text{ kW}$) o sistema sofreu limitações em função do excesso de metano. Uma alternativa para solucionar esse problema seria aumentar a potência aplicada e dessa forma permitir que uma maior quantidade de energia fosse aplicada ao sistema, possibilitando assim a conversão de uma quantidade maior de metano.

O hidrogênio foi o produto gasoso obtido em maior quantidade na reforma do metano por plasma térmico. Verificou-se que aumentando a vazão de metano no sistema ocorreu a diminuição do rendimento de hidrogênio. Isso porque um valor fixo de potência aplicada consegue converter um valor limite de metano, sendo que o restante fica em excesso sem ser convertido. Além dos produtos gasosos, grande quantidade de carbono sólido foi obtida como produto da reação.

• Caracterização do produto sólido

Para os experimentos de pirólise do metano realizados sem a presença de catalisadores no reator, as análises de espectroscopia Raman, MEV, FEG e MET mostraram a formação de carbono amorfo ou negro de carbono.

O material foi caracterizado por apresentar estrutura altamente desorganizada com tamanhos variados que vão desde algumas dezenas de nanômetros até alguns micrometros, características do negro de carbono na forma de agregados. A análise de FEG mostrou que as partículas elementares se unem e formam agregados de carbono, morfologia característica de negros de carbono. Através da análise de MET foi possível verificar que as partículas elementares apresentam cerca de 20 nm de diâmetro. Os agregados são bem ramificados, com muitos espaços abertos. O resultado da análise MEV-EDS,

mostrou que a amostra é composta por 98,79 % de carbono e 1,21 % de ferro, proveniente da erosão da câmara de plasma provocado pela alta temperatura do jato de plasma.

O valor obtido para a entalpia de combustão do negro de carbono foi $\Delta_c H^\circ = -25,30 \text{ kJ.g}^{-1}$, sendo que a entalpia de combustão do negro de carbono puro é $\Delta_c H^\circ = -30,42 \text{ kJ.g}^{-1}$. Essa diferença na entalpia de combustão se deve a presença de impurezas na amostra, como por exemplo, ferro, mostrado na análise MEV-EDS.

As análises texturais revelaram que o negro de carbono sem ativação e o negro de carbono ativado com KOH são macroporosos, enquanto o amostra ativada com KOH/CO₂ é mesoporosa. Verificou-se que a área específica do negro de carbono sofreu variação dependendo do método de ativação. Os valores das áreas seguiram a seguinte ordem: negro de carbono ativado com KOH/CO₂ > negro de carbono ativado com KOH > negro de carbono sem ativação. O volume total de poros das amostras ativadas também aumentou em relação ao negro de carbono não ativado, sendo que o maior valor de volume total de poros foi obtido para a amostra de negro de carbono ativada com CO₂. O diâmetro médio dos poros diminuiu para as amostras ativadas e essa diminuição é mais pronunciada na amostra ativada com KOH/CO₂.

Os resultados da titulação de Boehm mostraram que a superfície do negro de carbono sem ativação e do negro de carbono ativado com KOH apresenta tanto grupos ácidos, quanto grupos básicos, entretanto o total de sítios ácidos é maior que o total de sítios básicos. O negro de carbono sem ativação apresenta uma menor quantidade total de sítios ácidos e básicos em comparação ao negro de carbono ativado com KOH. Isso mostra que o processo de ativação química promoveu esse aumento no número de sítios ácidos e básicos na superfície do negro de carbono, o que consequentemente levou a uma melhora significativa na hidrofiliabilidade do material.

Para os experimentos de pirólise do metano realizados na presença de catalisadores no reator, as análises de espectroscopia Raman, e MET mostraram a formação de nanotubos de carbono. Nas amostras obtidas com os catalisadores 10Ni/5Ce e 10Ni/Al₂O₃ o espectro Raman mostrou a presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, sendo que apenas na amostra obtida com 5Ni/Al₂O₃ foi observada a presença de bandas RBM, o que indica a presença de nanotubos de carbono de parede simples. A relação entre as áreas das bandas D e G, dada por (I_D/I_G) que fornece o chamado “parâmetro de qualidade” e reflete a proporção de nanotubos perfeitos numa

determinada amostra indicou a presença de nanotubos de carbono impuros ou com defeitos, sendo que a amostra obtida com 5Ni/Al₂O₃ apresenta o menor valor para a relação I_D/I_G o que indica que essa amostra é a que apresenta nanotubos de carbono mais puros. Isso foi confirmado pela presença de nanotubos de carbono de parede simples na amostra, uma vez que essas estruturas apresentam alto grau de grafitação. O resultado da espectroscopia Raman foi confirmado através de MET, onde foi possível verificar os defeitos nos nanotubos e também a presença de impurezas, como carbono amorfo e partículas metálicas.

• Estudos de adsorção

No estudo do tempo de contato, os resultados mostraram que aumentando o tempo de contato entre adsorvente e adsorbato ocorreu um aumento na quantidade adsorvida, até o sistema atingir o equilíbrio. A partir dos dados de quantidade adsorvida *versus* tempo foi possível obter a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (q_e), e foi possível verificar que os valores de q_e aumentam com o aumento de C_0 até se tornarem praticamente constantes. O valor da quantidade máxima adsorvida foi igual a $1,35 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$.

Na investigação da cinética de adsorção os dados se ajustaram ao modelo cinético de pseudo segunda ordem e no estudo do equilíbrio verificou-se que os dados se ajustaram ao modelo de Langmuir.

7 Referências bibliográficas

AKSU, Z.; TEZER, S. *Equilibrium and Kinetic Modelling of Biosorption of Remazol Black B by Rhizopus arrhizus in a batch System: Effect of Temperature*. Process Biochemistry, **2000**, 36, 431-439.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHE.; M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. *Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent*. Water Research, **2000**, 34, 927-935.

ALEXAKIS, T.; TSANTRIZOS, P. G.; TSANTRIZOS, Y. S.; MEUNIER, J-L. *Synthesis of Fullerenes Via the Thermal Plasma Dissociation of Hydrocarbons*. Applied Physics Letters, **1997**, 70, 2102-2104.

AL-GHOUTI, M. A.; KHRAISHEH, M.A.M., ALLEN, S. J., AHMAD, M. N. *The Removal of Dyes from Textile Wastewater: a Study of the Physical Characteristics and Adsorption Mechanisms of Diatomaceous Earth*. Journal Environmental Management, **2003**, 69, 229-238.

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. *Comparison of Optimised Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu*. Bioresource Technology, **2003**, 88, 143-152.

ALMEIDA, C.A.P.; DEBACHER, N.A.; DOWNS, A.J.; COTTET, L.; MELLO, C.A.D. *Removal methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite Clay*. Journal of Colloid and Interface Science, **2009**, 332, 46-53.

ANGELES, P. J. P. “*Estudo de Tochas de Plasma Através da Teoria da Similaridade*”. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas: UNICAMP, **2003**.

ARAMI, M.; LIMAE, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; TABRIZI, N. S. *Removal of Dyes from Colored Textile Wastewater by Orange Peel Adsorbent: Equilibrium and Kinetic Studies*. Journal of Colloid and Interface Science, **2005**, 288, 371-376.

AVOM, J.; MBADCAM, J. K.; NOUBACTEP, C.; GERMAIN, P. *Adsorption of Methylene Blue from an Aqueous Solution on to Activated Carbons from Palm-Tree Cobs*. Carbon, **1997**, 35, 365-369.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAŞ, S.; DUMAN, I. *Production of granular activated carbon from fruit Stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties*. Microporos and Mesoporos Materials, **2003**, 66, 189-195.

AZIZIAN, S. *Kinetic Models of Sorption: a Theoretical Analysis*. Journal of Colloid and Interface Science, **2004**, 276, 47-52.

BANDOSZ, T.J.; JAGIELLO, J.; SCHWARS, J.A. *Comparison of methods to assess surface acidic groups on activated carbons*. Analytical Chemistry, **1992**, 64, 891-895.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. Journal of America Chemical Society, **1951**, 73, 373-380.

BASIBUYUK, M.; FORSTER, C. F. *An Examination of the Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System*. Process Biochemistry, **2003**, 38, 1311-1316.

BELIN, T.; EPRON, F. *Characterization methods of carbon nanotubes: a review*. Materials Science and Engineering B, **2005**, 119, 105-118.

BEUTHE, T. G.; CHANG, J. S.; KANEDA, T. *Modelling of Argon Thermal Plasma by a Chemical Kinetic Model at the Atmospheric Gas Pressure*. **1993**, 41, 21-30.

BILODEAU, J-F.; ALEXAKIS, T.; MEUNIER, J-L.; TZANTRIZOS, P. G. *Model of the Synthesis of Fullerenes by the Plasma Torch Dissociation of C₂Cl₄*. Journal of Physics D: Applied Physics, **1997**, 30, 2403-2410.

- BIRI, S. *Fullerenes in Ion Sources*. IEEE Transactions on Plasma Science, **2008**, 36, 1489-1493.
- BOULOS, M. I. *Thermal Plasma Processing*. IEEE Transactions on Plasma Science, **1991**, 19, 1078-1089.
- BOWER, C.; ZHOU, O.; ZHU, W.; WERDER, D. J.; JIN, S. *Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, **2000**, 77, 2767-2769.
- BROMBERG, L.; COHN, D. R.; RABINOVICH, A. *Plasma Reformer-Fuel Cell System for Decentralized Power Applications*. International Journal of Hydrogen Energy, **1997**, 22, 83-94.
- BROMBERG, L.; COHN, D.R.; RABINOVICH, A.; ALEXEEV, N. *Plasma Catalytic Reforming Of Methane*. International Journal of Hydrogen Energy, **1999**, 24, 1131-1137.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, **1938**, 60, 309-319.
- BYSTRZEJEWSKI, M.; HUCZKO, A.; LANGE, H.; PLOTCHYK, W. W.; STANKIEWICZ, R.; PICHLER, T.; GEMMING, T.; RÜMMELI, M.H. *A Continuous Synthesis of Carbon Nanotubes by DC Thermal Plasma Jet*. Applied Physics A, **2008**, 91, 223–228.
- CHAKRABORTY, S.; DE, S.; DASGUPTA, S.; BASU, J. K. *Adsorption Study for the Removal of a Basic Dye Experimental and Modeling*. Chemosphere, **2005**, 58, 1079-1086.
- CHANG, J. S.; BEUTHE, T.G. *Modelling of Gas Temperature Dependence of Ar-CO₂ Thermal Plasma Ion and Neutral Compositions*. Journal of High Temperature Chemical Process, **1992**, 1, 333-341.
- CHEN, B; INOUE, S.; ANDO, Y. *Raman Spectroscopic and Thermogravimetric Studies of High-Crystallinity SWNTs Synthesized by FH-arc Discharge Method*. Diamond and Related Materials, **2009**, 18, 975-978.

CHIRILOV, G. N.; SOLOVYOV, L. A.; CHURILOVA, Y. N.; CHUPINA, O. V.; MALCIEVA, S. S. *Fullerenes and Other Structures of Carbon Synthesized in a Carbon Plasma Jet under Helium Flow*. Carbon, **1999**, 37, 427–431.

CHIU, C-C.; YOSHIMURA, M.; UEDA, K. *Synthesis of Carbon Nanotubes by Microwave Plasma-Enhanced Hot Filament Chemical Vapor Deposition*. Diamond & Related Materials, **2008**, 17, 611–614.

CHOI, S. I.; NAM, J. S.; LEE, C. M.; CHOI, S. S.; KIM, J. I.; PARK, J. M.; HONG, S. H. *High Purity Synthesis of Carbon Nanotubes by Methane Decomposition Using an Arc-Jet Plasma*. Current Applied Physics, **2006**, 6, 224-229.

CHOY, K. K. H.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. *Sorption of Acid Dyes from Effluents Using Activated Carbon*. Resources, Conservation and Recycling, **1999**, 27, 57-71.

CHUN, Y. N.; SONG, H. W.; KIM, S. C.; LIM, M. S. *Hydrogen-Rich Gas Production From Biogas Reforming Using Plasmatron*. Energy & Fuels, **2008**, 22, 123–127.

CORMIER, J. M.; RUSU, I. *Syngas production via methane steam reforming with oxygen: plasma reactors versus chemical reactors*. Journal of Physics D: Applied Physics, **2001**, 34, 2798–2803.

DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, P., HUBICKI, Z., BARCZAK, M. *Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbon – a Critical Review*. Chemosphere, **2005**, 25, 1049-1070.

de ALMEIDA, R. M. *“Obtenção de nanotubos de carbon a partir da reação de decomposição química catalítica do metano sobre catalisadores de Ni e Co*. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis: UFSC, **2007**.

DEBACHER, N. A.; KHALAF, P. I.; de SOUZA, I. G. *Produção de gás de síntese por plasma térmico via degradação de metano e dióxido de carbono*. Química Nova, **2011**, 34, 1491-1495.

DELANNAY, F. *Characterization of Heterogeneous Catalyst*. **1984**, Marcel Dekker: New York.

DELZEIT, L.; MCANINCH, L.; CRUDEN, B. A.; HASC, D.; CHEN, B.; HAN, J.; Meyyappan, M. *Growth of Multiwall Carbon Nanotubes in an Inductively Coupled Plasma Reactor*. *Journal of Applied Physics*, **2002**, 91, 6027-6033.

DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S.; VEGA, A.; COCA, J. *Comparison of Adsorption Properties of a Chemically Activated and a Steam-Activated Carbon, Using Inverse Gas Chromatography*. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, 82, 173-181.

DONNET, J.B.; BANSAL, R.C.; WANG, M.J. *Carbon black: Science and Technology*. **1993**, CRC Press: New York.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A. *Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes*. *Physics Reports*, **2005**, 409, 47-99.

ELIASSON, B.; LIU, C.-J.; KOGELSCHATZ, U. *Direct Conversion of Methane and Carbon Dioxide to Higher Hydrocarbons Using Catalytic Dielectric-Barrier Discharges with Zeolites*. *Industrial & Engineering Chemical Research*, **2000**, 39, 1221-1227.

ENDO, M.; KROTO, H. W. *Formation of Carbon Nanofibers*. *Journal of Physical Chemistry*, **1992**, 96, 6941-6944.

FABRY, F.; FLAMANT, G.; FULCHERI, L. *Carbon Black Processing by Thermal Plasma. Analysis of the particle formation mechanism*. *Chemical Engineering Science*, **2001**, 56, 2123-2132.

FELIPINI, C. L. *Noções sobre Plasma Térmico e suas Principais Aplicações*. *Integração*, **2005**, 41, 147-151.

FINCKE J.; ANDERSON, R. P.; HYDE T. A.; DETERING, B. A. *Plasma Pyrolysis of Methane to Hydrogen and Carbon Black*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2002a**, 41, 1425-1435.

FINCKE, J. R.; ANDERSON, R. P.; HYDE, T.; DETERING, B. A.; WRIGHT, R.; BEWELEY, R. L.; HAGGARD, D. C.; SWANK, W. D. *Plasma Thermal Conversion of Methane to Acetylene*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, **2002b**, 22, 105-136.

FLORY, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. 1953, Cornell University Press: New York.

FRIDMAN, A. *Plasma Chemistry*. 2008, Cambridge University Press: New York.

FULCHERI, L.; SCHWOB, Y. *From Methane to Hydrogen, Carbon Black and Water*. International Journal of Hydrogen Energy, **1995**, 20, 197-202.

FULCHERI, L., PROBST, N., FLAMANT, G., FABRY F., GRIVEI E., BOURRAT, X. *Plasma processing: a step towards the production of new grades of carbon black*, **2002**, 40, Carbon,169–176.

GALLETI, S. R. *Introdução a Microscopia Eletrônica*. Biológica, **2003**, 65, 33-35.

GARCIA, I. T. S.; NUNES, M. R.; CARREÑO, N. L. V.; WALLAW, W. M.; FAJARDO, H. V.; PROBST, L. F. *Obtenção e Caracterização de Carbono Ativado a partir de Resíduos Provenientes de Bandas de Rodagem*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, **2007**, 17, 329-333.

GIRSHICK, S. L.; HAFIZ, J. *Thermal plasma synthesis of nanostructured silicon carbide films*. Journal of Physics D: Applied Physics, **2007**, 40, 2354–2360.

GOUJARD, V.; TATIBOUET, J. M.; BATIOU-DUPEYRAT, C. *Use Of A Non-Thermal Plasma For The Production Of Synthesis Gas From Biogas*. Applied Catalysis A: General, **2009**, 353, 228–235.

GUAN, L.; SUENAGA, K.; IJIMA, S. *Smallest Carbon Nanotube Assigned with Atomic Resolution Accuracy*. Nano Letters, **2008**, 8, 459-462.

GUILARDUCI, V. V. da S.; de MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. de F. *Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino*. Química Nova, **2006**, 29, 1226-1232.

GUIMARÃES, I. da S. “*Oxidação de carvões ativados de endocarpo de côco da Baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm*”. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba: UFPB, 2006.

GUO, X-F.; KIM, G-J. *Ultrafine Carbon Black Produced by Pyrolysis of Polyethylene Using a Novel DC-thermal Plasma Process*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **2008**, 69, 1224–1227.

GURSES, A.; YALCIN, M.; SOZBILIR, M.; DOGAR, C. *The Investigation of Adsorption Thermodynamics and Mechanism of a Cationic Surfactant, CTAB, Onto Powdered Active Carbon*. Fuel Processing Technology, **2003**, 81, 57-66.

HARBEC, D.; MEUNIER, J-L.; GUO, L.; JUREIDINI, J. *A Parametric Study of Carbon Nanotubes Production from Tetrachloroethylene Using a Supersonic Thermal Plasma Jet*. Carbon, **2007**, 45, 2054–2064.

HATA, K.; FUTABA, D. N.; MIZUNO, K.; NAMAI, T.; YUMURA, M.; IJIMA, S. *Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science, **2004**, 306, 1362-1363.

HO, Y. S.; McKAY, G. *Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes*. Process Biochemistry, **1999**, 34, 451-465.

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

ISTADI, N. A. S. A. *Co-generation of synthesis gas and C₂C hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: A review*. Fuel, **2006**, 85, 577–592.

JIANG, T.; LI, Y.; LIU, C.; XU, G.; ELIASSON, B.; XUE, B. *Plasma Conversion Using Dieltetric-Barrier Discharges With Zeolite A. Catalysis Today*, **2002**, 72, 229–235.

JIN, C.; SUENAGA, K.; IJIMA, S. *How Does A Carbon Nanotube Grow? An In Situ Investigation on the Cap Evolution. ACS Nano*, **2008a**, 2, 1275–1279.

JIN, C.; SUENAGA, K.; IJIMA, S. *Vacancy Migrations in Carbon Nanotubes. Nano Letters*, **2008b**, 8, 1127–1130.

JONSSON, D.; NORMAN, P.; RUUD, K.; ÅGREN, H.; HELGAKER, T. *Electric and Magnetic Properties of Fullerenes. Journal of Chemical Physics*, **1998**, 109, 572–577.

JUANG, R-S.; TSENG, R-L.; WU, F-C. *Role of Microporosity of Activated Carbons on Their Adsorption Abilities for Phenols and Dyes. Adsorption*, **2001**, 7, 65–72.

JUAN-JUAN, J.; ROMAN-MARTINEZ, M. C.; ILLAN-GOMEZ, M. J. *Effect of the potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane. Applied Catalysis A: General*, **2006**, 301, 9–15.

KADIRVELU, K.; KAVIPRIYA, M.; KARTHIKA, C.; RADHIKA, M.; VENNILAMANI, N.; PATTABHI, S. *Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. Bioresource Technology*, **2003**, 87, 129–132.

KALRA, C. S.; GUTSOL, A. F.; FRIDMAN, A. A. *Gliding Arc Discharges As A Source Of Intermediate Plasma For Methane Partial Oxidation. IEEE Transactions on Plasma Science*, **2005**, 33, 32–41.

KEIDAR, M. *Factors Affecting Synthesis of Single Wall Carbon Nanotubes in arc Discharge. Journal of Physics D: Applied Physics*, **2007**, 40, 2388–2393.

KHALAF, P. I. “*Obtenção de hidrogênio, carbono sólido e gás de síntese por plasma térmico de argônio a partir da degradação de metano, biogás e água*”. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis: UFSC, **2009**.

KIM, K. S.; SEO J. H.; NAM, J. S.; JU, W. T.; HONG, S. H. *Production of Hydrogen and Carbon Black by Methane Decomposition Using DC-RF Hybrid Thermal Plasmas*. IEEE Transactions on Plasma Science, **2005**, 33, 813-823.

KIM, S. K.; HONG, S. H.; *Continuous Synthesis of Nanostructured Sheetlike Carbons by Thermal Plasma Decomposition of Methane*. IEEE Transactions on Plasma Science, **2007**, 35, 434-443.

KO, D. C. K.; TSANG, D. H. K.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. *Applications of Multipore Model for the Mechanism Identification During the Adsorption of Dye on Activated Carbon and Bagasse Pith*. Langmuir, **2003**, 19, 722-730.

KOROBOV, M. V.; SIDOROV, L. N. *Thermodynamic Properties of Fullerenes*. Journal of Chemical Thermodynamics, **1994**, 26, 61-73.

KRÄTSCHMER, W.; LAMB, L. D.; FOSTIROPOULOS, K.; HUFFMAN, D. R. *Solid C₆₀: a New Form of Carbon*. Nature, **1990**, 347, 354-358.

KRAUS, M.; EGLI, W.; HAFFNER, K.; ELIASSON, B.; KOGELSCHATZ, U.; WOKAUN, A.; *Investigation Of Mechanistic Aspects Of The Catalytic CO₂ Reforming Of Methane In A Dielectric-Barrier Discharge Using Optical Emission Spectroscopy And Kinetic Modeling*. Physical Chemistry Chemical Physics, **2002**, 4, 668-675.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. *C₆₀: Buckminsterfullerene*. Nature, **1985**, 318, 162-163.

LEE, J-W.; CHOI, S-P.; THIRUVENKATACHARI, R.; SHIM, W-G.; MOON, H. *Evaluation of the Performance of Adsorption and Coagulation Processes for the Maximum Removal of Reactive Dyes*. *Dyes and Pigments*, **2006**, 69, 196-203.

LI, D.; LI, X.; BAI, M.; TAO, X.; SHANG, S.; DAI, X.; YIN, Y. *CO₂ Reforming Of CH₄ By Atmospheric Pressure Glow Discharge Plasma: A High Conversion Ability*, *International Journal Of Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 308-313.

LIU, C-J.; XUE, B.; ELIASSON, B.; HE, F.; LI, Y.; XU, G-H. *Methane Conversion to Higher Hydrocarbons in the Presence of Carbon Dioxide Using Dielectric-Barrier Discharge Plasmas*. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **2001**, 21, 301-310.

LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; TRAVA-AIROLDI, E. J.; CORAT, E. J. *Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman*. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, **2005**, 24, 98-103.

LUNA, A. E. C.; IRIARTE, M. E. *Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al₂O₃ catalyst*. *Applied Catalysis A: General*, **2008**, 343, 10–15.

MACIÁ-AGULLÓ, J.A., MOORE, B.C., CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. *Influence of carbon fibres crystallinities on their chemical activation by KOH and NaOH*. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2007**, 101, 397–405.

MAI, Y. W.; YU Z. Z. *Polymer Nanocomposites*, **2006**. Woodhead Publishing: New York.

MAK, S-Y.; CHEN, D-H. *Fast Adsorption of Methylene Blue on Polyacrylic Acid-Bond Iron Oxide Magnetic Nanoparticles*. *Dyes and Pigments*, **2004**, 61, 93-98.

MALIK, P. K. *Use of Activated Carbons Prepared from Sawdust and Rice-Husk for Adsorption of Acid Dyes: a Case Study of Acid Yellow 36*. *Dyes and Pigments*, **2003**, 56, 239-249.

MATHEW, T.; DATTA, N.; DIERKES, W. K.; NOORDERMEER, J. W. M.; VAN OOI, J. W. J. *Mechanistic Investigations of Surface Modification of Carbon Black and Silica by Plasma Polymerisation*. Plasma Chemistry and Plasma Process, **2008**, 28, 273–287.

MU, Q.; FENG, S. *Thermal Conductivity of Graphite/Silicone Rubber Prepared by Solution Intercalation*. Thermochemica Acta, **2007**, 462, 70-75.

NAMANE, A.; MEKARZIA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECH-BENSEMRA, N.; HELLAL, A. *Determination of the Adsorption Capacity of Activated Carbon made from Coffee Grounds by Chemical Activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4* . Journal of Hazardous Materials B, **2005**, 119, 189-194.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. *Removal of Congo Red from Water by Adsorption Onto Activated Carbon Prepared from Coir Pith, an Agricultural Solid Waste*. Dyes and Pigments, **2002**, 54, 47-58.

NIYOGI S.; HAMON M. A.; HU H.; ZHAO B.; BHOWMIK P.; SEN R.; ITKIS M. E.; HADDON R. C. *Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Accounts of Chemical Research, **2002**, 35, 1105-1113.

NOTZ, K. J. *Dispersal of Carbon Blacks to Individual Crystallites*. The Journal of Physical Chemistry, **1967**, 71, 1965-1966.

NOURI, S.; HAGHSERESTH, F. *Research on the BET Surface Area and Packing of Molecules on the Activated Carbon*. Adsorption, **2004**, 10, 69-77.

NUMAO, S.; BANDOW, S.; IJIMA, S. *Control of the Innermost Tube Diameters in Multiwalled Carbon Nanotubes by the Vaporization of Boron-Containing Carbon Rod in RF Plasma*. Journal of Physical Chemistry C, **2007**, 111, 4543-4548.

OHISHI, T.; YOSHIHARA, Y.; FUKUMASA, O. *Continuous Synthesis of Carbon Nanoclusters Using Well-Controlled Thermal Plasmas*. Surface & Coatings Technology, **2008**, 202, 5329–5332.

OTERO, M.; ROZADA, F.; CALVO, L. F.; GARCÍA, A. I.; MORÁN, A. *Kinetic and Equilibrium Modelling of the Methylene Blue Removal from Solution by Adsorbent Materials Produced from Sewage Sludges*. *Biochemical Engineering Journal*, **2003**, 15, 59-68.

ÖZACAR, M.; SENGİL, I. A. *Adsorption of Reactive Dyes on Calcined Alunite from Aqueous Solutions*. *Journal of Hazardous Materials B*, **2003**, 98, 211-224.

ÖZACAR, M.; SENGİL, I. A. *Two-Stage Batch Sorber Design Using Second-Order Kinetic Model for the Sorption of Metal Complex Dyes Onto Pine Sawdust*. *Biochemical Engineering Journal*, **2004**, 21, 39-45.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. *Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions Onto Acid-Activated Bentonite*. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 276, 39-46.

PACHECO, A. P. J.; VALDIVIA, M.; BERNAL, L.; VALDIVIA, R.; HUCZKO, A.; LANGE, H.; CRUZ, A.; LOPEZ-CALLEJAS, R. *Synthesis of Carbon Nanostructures by Using Thermal Plasma Torch*. *Brazilian Journal of Physics*, **2004**, 34, 1684-688.

PAINTER, G. S.; ELLIS, D. E. *Electronic Band Structure and Optical Properties of Graphite from a Variational Approach*. *Physical Review*, **1970**, 1, 4747-4752.

PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. *Competitive Adsorption Between Atrazine and Methylene Blue on Activated Carbon: the Importance of Pore Size Distribution*. *Carbon*, **2000**, 38, 1423-1436.

PFENDER, E. *Thermal Plasma Technology: Where Do We Stand and Where Are We Going*. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **1999**, 19, 1-31.

PIETRUSZKA, B.; HEINTZE, M. *Methane Conversion at Low Temperature: The Combined Application of Catalysis and Non-Equilibrium Plasma*. *Catalysis Today*, **2004**, 90, 151-158.

POLOVINA, M.; BABIĆ, B.; KALUDEROVIĆ, B.; DEKANSKI, A. *Surface characterization of oxidized activated carbon cloth*. Carbon, **1997**, 35, 1047-1052.

PORTER, J. F.; MCKAY, G.; CHOY, K. H. *The Prediction of Sorption from a Binary Mixture of Acidic Dyes Using Single - and Mixed - Isotherm Variants of the Ideal Adsorbed Solute Theory*. Chemical Engineering Science, **1999**, 54, 5863-5885.

PROBST, N.; GRIVEI, E. *Structure and Electrical Properties of Carbon Black*. Carbon, **2002**, 40, 201–205.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. *Remediation of Dyes in Textile Effluent: a critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative*. Bioresource Technology, **2001**, 77, 247-255.

ROMERO, G. V. R. “*Síntese de Fulerenos (C60 e C70) e Nanotubos de Carbono de Parede Simples por Pirólise em Plasma de Hélio, e sua Caracterização por Espectroscopia IV, UVVis, DRX, Adsorção de Gases, Espectroscopia Raman, MEV e MET*”. Tese (Doutorado em Ciências) - Departamento de Física Aplicada, Universidade Estadual de Campinas: UNICAMP, **2002a**.

ROMERO, J. G. V.; LUENGO, C. A.; HUBER, J. G.; ROSOLEN, J. M. *Síntese de Nanotubos de Carbono de Parede Simples por Sublimação de Grafite em Atmosfera de Hélio*. Química Nova, **2002b**, 25, 59 – 61.

ROTH, J. R. *Industrial plasma engineering: principles*, **1995**, v. 1, Institute of physics publishing: London.

RUDIAK, E. M.; RABINOVICH, A.; TUL, N. A. USSR Patent 700935, August **1979**.

RUEANGJITT, N.; SREETHAWONG, T.; CHAVADEJ, S. *Reforming Of CO2-Containing Natural Gas Using Ac Gliding Arc System: Effects of Operational Parameters and Oxygen Addition In Feed*. Plasma Chem. Plasma Process, **2008**, 28, 49–67.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. *Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport*. The Journal of Physical Chemistry B, **2006**, 110, 16514-16525 (2006).

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Topological Defects in Large Fullerenes*. Chemical Physics Letters, **1992**, 195, 537–542.

SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis*. Applied Catalysis A: General, **2003**, 253, 337-358.

SHAWABKEH, R. A.; TUTUNJI, M. F. *Experimental Study and Modeling of basic Dye Sorption by Diatomaceous Clay*. Applied Clay Science, **2003**, 24, 111-120.

SHIEH, J.; LIN, C. H.; YANG, M. C. *Plasma Nanofabrications and Antireflection Applications*. Journal of Physics D: Applied Physics, **2007**, 40, 2242–2246.

SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. *Orange Peel as an Adsorbent in the Removal of Acid Violet 17 (Acid Dye) form Aqueous Solutions*. Waste Management, **2001**, 21, 105-110.

SKOOG, D. A.; HOOLER, J. F.; NIEMAN, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*. **1992**, Saunders College Publishing: Orlando.

SLONCZEWSKI, J. C.; WEISS, P. R. *Band Structure of Graphite*. Physical Review, **1958**, 109, 272-279.

SMALLEY, R. E.; YAKOBSON, B. I. *The Future of the Fullerenes*. Solid State Communications, **1998**, 107, 597-606.

STAACK, D.; STAACK, D.; FAROUK, B.; GUTSOL, A.; FRIDMAN, A. *DC Normal Glow Discharges in Atmospheric Pressure Atomic and Molecular Gases*. Plasma Sources Science and Technology, **2008**, 17, 025013.

TAKAGI, H.; HATORI, H.; SONEDA, Y.; YOSHIZAWA, N.; YAMADA, Y. *Adsorptive hydrogen storage in carbon and porous materials. Materials Science and Engineering B*, **2004**, 108, 143–147.

TAMAI, H.; TAKESHI, Y.; SASAKI, M.; YASUDA, H. *Dye Adsorption on Mesoporous Activated Carbon Fiber Obtained from Pitch Containing Yttrium Complex. Carbon*, **1999**, 37, 983-989.

TAO, X.; QI F.; YIN Y.; DAI, X. *CO₂ Reforming of CH₄ by Combination of Thermal Plasma and Catalyst. International Journal of Hydrogen Energy*, **2008**, 33, 1262-1265.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. *Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. Química Nova*, **2001**, 24, 808-818.

TENDERO, C.; TIXIER, C.; TRISTANT P.; DESMAISON J.; LEPRINCE P. *Atmospheric Pressure Plasmas: A Review. Spectrochimica Acta Part B*, **2006**, 61, 2-30.

TODOROVIĆ-MARKOVIĆ, B.; MARKOVIĆ, Z.; MOHAI, I.; KÁROLY, Z.; GÁL, L.; FÖGLEIN, K.; SZABÓ, P.T.; SZÉPVÖLGYI, J. *RF thermal plasma processing of fullerenes. Journal of Physics D: Applied Physics*, **2006**, 39, 2403–2410.

TUNALI, A.S.; ÖZCAN, A.; ÖZCAN, A.; GEDIKBEY, T. *Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcinated-alunite. Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 135, 141-148.

WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. *Adsorption of Dyes from Aqueous Solution – the Effect of Adsorbent Pore Size Distribution and Dye Aggregation. Chemical Engineering Journal*, **2001**, 83, 201-206.

WANG, C.; IMAHORI, T.; TANAKAY. T.; SAKUTA, T., TAKIKAWA H.; MATSUO, H. *Effect of Ambient Gas and Pressure on Fullerene Synthesis in Induction Thermal Plasma. Thin Solid Films*, **2003**, 425, 41-48.

WISSELER, M. *Graphite and Carbon Powders for Electrochemical Applications*. Journal of Powers Sources, **2006**, 156, 142-150.

WU, G.; KOLIADIMA, A.; HER, Y-S.; MATIJEVIC, E. *Adsorption of Dyes on Nanosize Silica Particles*. Journal of Colloid and Interface Science, **1997**, 195, 222-228.

XIAO, M. et al. *Synthesis and Properties of Polystyrene/Graphite Nanocomposites*. Polymer, **2002**, 43, 2245-2248.

XIE, S-Y.; HUANG, R-B.; YU, L-J.; DING, J.; ZHENG, L-S. *Microwave Sntesis of Fullerenes from Chloroform*. Applied Physics Letters, **1999**, 75, 2764-2766.

YANG, H. M.; NAM, W. K.; PARK, D. W. *Production of nanosized carbon black from hydrocarbon by a thermal plasma*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **2007**, 7, 3734-3749.

YAO, S. L.; OUYANG, F.; NAKAYAMA, A.; SUZUKI, E.; OKUMOTO, M.; MIZUNO, A. *Oxidative Coupling And Reforming Of Methane With Carbon Dioxide Using A High-Frequency Pulsed Plasma*. Energy & Fuels, **2000**, 14, 910-914.

YASMIN, A.; LUO, J. J.; DANIEL, I. M. *Processing of Expanded Graphite Reinforced Polymer Nanocomposites*. Composites Science and Technology, **2006**, 66, 1182-1189.

ZHANG, M.; YUDASAKA, M.; IJIMA, S. *Production of Large-Diameter Single-Wall Carbon Nanotubes by Adding Fe to a NiCo Catalyst in Laser Ablation*. Journal of Physical Chemistry B, **2004**, 108,12757-12762.

ZHANG, Y-P.; LI, Y.; WANG, Y.; LIU, C-J.; ELIASSON, B. *Plasma methane conversion in the presence of carbon dioxide using dielectric-barrier discharges*. Fuel Processing Technology, **2003**, 83, 101– 109.

DONNAPERNA, L.; DUCLAUX, L.; GADIO, R.; HIRN, M-P.; MERLI, C.; PIETRELLI L. *Comparison of adsorption of Remazol*

Black B and Acidol Red on microporous activated carbon felt. Journal of Colloid and Interface Science, **2009**, 339, 275–284.