

José J. de Melo Orfão

Deposição e Gasificação  
de Carbono

DEQ  
FEUP  
1987

# Deposição e Gasificação de Carbono Catalítico em Superfícies Metálicas

POR

JOSÉ JOAQUIM DE MELO ÓRFÃO

(ENG.º QUÍMICO U. P.)



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

1987

Publicação subsidiada pelo Instituto Nacional de Investigação Científica

# Deposição e Gasificação de Carbono Catalítico em Superfícies Metálicas

T/319-A

UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA #1
N.º 25632-4
CDU
Data 6 / 3 / 1987

cat

66(043)ORFJ/DEP

v.m. 7555

JOSÉ JOAQUIM DE MELO ÓRFÃO

TESE DE DOUTORAMENTO

REALIZADA NO ÂMBITO DAS ACTIVIDADES DA  
LINHA 3 DO CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
E APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA  
DA UNIVERSIDADE DO PORTO

SUPERVISOR – PROF. DR. JOSÉ LUÍS C. C. FIGUEIREDO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

043D

077d

ex. 2

1987

DEQ

FEUP

Aos meus Pais

À Isabel

Ao Sérgio

Ao Tiago

*O conhecido é finito, o desconhecido infinito;  
intelectualmente estamos numa ilha no meio  
de um oceano ilimitado de inexplicabilidade.  
O nosso dever em cada geração é recuperar um  
pouco mais de terra*

T.H.Huxley

## SUMÁRIO

Estudou-se a deposição de carbono em folhas de níquel e ferro por decomposição do propileno em condições tais que o carbono filamentar é o tipo predominante e a difusão de átomos de carbono nos metais a etapa controlante do seu crescimento. Usaram-se sobretudo técnicas termogravimétricas e de microscopia electrónica. Os resultados cinéticos foram interpretados com base num mecanismo anteriormente proposto e de ampla aceitação.

Analisou-se nomeadamente a influência da presença de hidrogénio na fase gasosa, de vários pré-tratamentos das superfícies (redução, oxidação, oxidação/redução) e da realização de ciclos sucessivos de deposição/gasificação sobre uma mesma amostra.

As observações microscópicas efectuadas permitiram tirar conclusões quanto à morfologia do carbono e às zonas preferenciais de desenvolvimento. A microanálise revelou a existência de quantidades relativamente elevadas de metal no seio dos depósitos e que ele se concentrava na ponta dos filamentos sob a forma de cristalites de pequenas dimensões.

A caracterização dos depósitos formados, do ponto de vista da sua reactividade, fez-se por gasificação com variação linear de temperatura em presença de dióxido de carbono ou hidrogénio com diferentes graus de pureza, bem como de misturas dos dois reagentes. Tanto no níquel como no ferro detectaram-se dois tipos de carbono. O mais reactivo foi associado ao carbono filamentar e formularam-se hipóteses quanto à origem do mais dificilmente gasificável.

Verificou-se que ambos os metais são catalisadores de gasificação muito activos. Foram determinadas as características cinéticas das reacções do carbono com hidrogénio e dióxido de carbono.

Parece ter validade um mecanismo de gasificação do carbono filamentar inverso do da sua formação. Face aos parâmetros cinéticos calculados, a difusão de carbono no metal pode também ser o passo controlante em certas condições.

Após gasificação observou-se invariavelmente um aumento significativo da rugosidade das superfícies relativamente às suas estruturas iniciais, pensando-se que este fenómeno resulta da sinterização das cristalites originalmente existentes na extremidade dos filamentos.

Confirmou-se para o sistema carbono/níquel/hidrogénio que a presença de partículas metálicas espalhadas no seio dos depósitos possibilita a gasificação destes a velocidades apreciáveis mesmo depois de os separar dos res-

pectivos substratos.

Investigou-se também a deposição de carbono sobre uma liga de Fe-Cr-Ni na gama de temperaturas de 823 a 865 °C, tendo-se ainda concluído da sua pequena reactividade para a gasificação.

No primeiro capítulo apresenta-se uma revisão da bibliografia, sobretudo a mais recente, sobre formação e gasificação de carbono.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Professor José Luís Figueiredo pelo interesse manifestado durante a supervisão deste projecto de investigação, por todas as sugestões e críticas feitas e pela leitura atenta do manuscrito.
- Aos Professores Carlos A. Bernardo e Alírio E. Rodrigues pelos conselhos úteis dados em várias fases do trabalho.
- Ao Eng<sup>o</sup> Carlos M. Sã do Centro de Metalurgia e Ciência dos Materiais da Universidade do Porto que manipulou pacientemente ao longo de várias semanas os controlos do microscópio electrónico e sem o qual não seria possível a ilustração fotográfica desta tese.
- À Eng<sup>a</sup> Maria de Lurdes Reis da Direcção Geral de Geologia e Minas (Porto) pela realização dos ensaios de difracção de raios-X e pela ajuda na sua interpretação.
- Aos Doutores José M. Loureiro e José I. Martins pela amizade e camaradagem.
- À Maria Idalina Silva que deu aos meus gatafunhos um aspecto legível.
- À minha esposa e aos meus filhos pela compreensão e auxílio e por terem proporcionado as condições necessárias à realização deste trabalho.

## ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Generalidades	2
1.2 - Desactivação de catalisadores	2
1.2.1 - Causas da desactivação	3
1.2.1.1 - Modificações estruturais	4
1.2.1.2 - Envenenamento	6
1.2.1.3 - <i>Fouling</i>	8
1.2.2 - Efeitos da desactivação nos processos industriais	11
1.3 - Coqueificação das superfícies de equipamentos	16
1.4 - Coque não catalítico	20
1.4.1 - Tipos de coque não catalítico e mecanismos de formação	20
1.4.2 - Estratégias para minimização da deposição de coque não catalítico	25
1.5 - Coque catalítico	28
1.5.1 - Formação de coque em catalisadores ácidos	29
1.5.2 - Deposição de carbono em metais	31
1.5.2.1 - Identificação do carbono depositado em metais	32
1.5.2.2 - Mecanismos de formação de carbono catalítico em metais	35
1.5.2.3 - Aspectos cinéticos	43
1.5.2.4 - Factores que influenciam o desenvolvimento do carbono catalítico em metais	47
1.6 - Gasificação do carbono	50
1.6.1 - Reacções de gasificação	52
1.6.2 - Gasificação catalítica	55
1.6.3 - Gasificação de carbono catalítico depositado em metais	61
1.7 - Trabalho realizado	66
2 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS	68
2.1 - Equipamento	68
2.1.1 - Microbalança e reactor	68

2.1.2 - Forno e controlo da temperatura	71
2.1.3 - Registador	75
2.1.4 - Linha de alimentação dos gases	75
2.1.5 - Microscópio electrónico e sistemas de micro-análise associados	75
2.1.6 - Equipamento de difracção de raios-X	76
2.2 - Materiais	76
2.2.1 - Gases	76
2.2.2 - Substratos	76
2.3 - Procedimentos experimentais	78
3 - RESULTADOS	80
3.1 - Deposição em folhas de níquel	80
3.1.1 - Características cinéticas	85
3.1.2 - Período aceleratório	91
3.1.3 - Morfologia de depósitos e superfícies	96
3.1.4 - Formação de carbono sobre depósitos previamente obtidos em folhas de níquel e separados destas	98
3.1.5 - Ciclos deposição/gasificação	102
3.2 - Deposição em folhas de ferro	106
3.2.1 - Características cinéticas	113
3.2.2 - Morfologia de depósitos e superfícies	123
3.2.3 - Deposição em folhas de ferro tratadas com dióxido de carbono	127
3.2.4 - Influência do hidrogénio na deposição	135
3.3 - Gasificação dos depósitos com programação linear de temperatura	139
3.3.1 - Gasificação a temperatura programada dos depósitos formados em folhas de níquel	140
3.3.2 - Gasificação a temperatura programada dos depósitos formados em folhas de ferro	155
3.4 - Gasificação do carbono depositado em folhas de níquel - ensaios isotérmicos	172
3.4.1 - Gasificação com hidrogénio	173
3.4.1.1 - Ciclos deposição/gasificação	173
3.4.1.2 - Gasificação dos depósitos previamente obtidos em folhas de níquel e separados destas	177
3.4.2 - Gasificação com dióxido de carbono	183

3.5 - Gasificação do carbono depositado em folhas de ferro - - ensaios isotérmicos	197
3.5.1 - Gasificação com dióxido de carbono	197
3.5.2 - Gasificação com hidrogênio	213
3.6 - Deposição e gasificação de carbono pirolítico numa liga de Fe-Cr-Ni	222
4 - DISCUSSÃO	228
4.1 - Formação de carbono catalítico em folhas de níquel e de ferro	228
4.1.1 - Comportamento cinético	229
4.1.2 - Efeito do hidrogênio na deposição	237
4.1.3 - Influência dos pré-tratamentos das superfícies	239
4.2 - Deposição de carbono pirolítico	240
4.3 - Caracterização dos depósitos em níquel e ferro por gasificação a temperatura programada	243
4.3.1 - Estudo teórico	243
4.3.2 - Interpretação dos resultados experimentais	258
4.4 - Gasificação do carbono	261
4.4.1 - Gasificação com dióxido de carbono	262
4.4.2 - Gasificação com hidrogênio	266
4.4.3 - Gasificação do carbono pirolítico	267
CONCLUSÕES	269
BIBLIOGRAFIA	273

*Indocti discant, ament meminisse periti*

## 1 - INTRODUÇÃO

O trabalho descrito nesta tese integra-se no conjunto dos estudos existentes sobre formação e gasificação de depósitos carbonados em metais e ligas metálicas.

O aparecimento deste tipo de depósitos em catalisadores suportados, fenômeno habitual num grande número de processos petrolíferos e petroquímicos, traduz-se na sua desactivação por obstrução das entradas dos poros e/ou por bloqueamento da superfície activa. Esta situação pode também acarretar aumentos significativos da queda de pressão (em leitos fixos) ou variações do estado de fluidização (em leitos fluidizados).

Por outro lado, a deposição nas paredes de reactores (p. ex. no *steam cracker*) e permutadores de calor cria resistências adicionais à transferência de calor e ao escoamento dos fluidos, podendo ainda diminuir drasticamente o tempo de utilização dos materiais devido à sua corrosão.

O estudo da gasificação destes depósitos é obviamente da maior importância no contexto da regeneração de catalisadores e da descoqueificação das paredes dos reactores e das superfícies de transferência de calor. É também relevante na investigação dos mecanismos de vários processos catalíticos como o *steam reforming* e a metanação. Outro aspecto a considerar é que o conhecimento das cinéticas de gasificação permitirá definir condições que minimizem

a deposição de carbono não activo nos catalisadores e promovam a formação dos produtos desejados, aumentando a selectividade.

Neste capítulo introdutório pretende-se apresentar as publicações e ideias mais pertinentes nos domínios atrás referidos. Para isso, apõsexaminar brevemente as causas possíveis da desactivação dos catalisadores e apresentar exemplos industriais, descrever-se-ão os mecanismos de formação de coque e as suas possíveis estruturas, analisando-se sobretudo a deposição de carbono catalisada por metais. Finalmente, será discutida a gasificação catalítica do carbono sob os pontos de vista cinético e mecanístico, dando-se também maior ênfase aos sistemas carbono/metalo.

## 1.1 - GENERALIDADES

No início do século XIX conheciam-se algumas reacções cujas velocidades eram influenciadas pela presença de substâncias estranhas aos processos e que permaneciam inalteradas no decurso dos mesmos.

Em 1836, Berzelius classificou essas reacções como *processos catalíticos* e postulou que as referidas substâncias possuíam uma *força catalítica* (1). Provavelmente, o termo *catálise* foi utilizado tendo em vista que naquelas situações se verificava uma diminuição das forças que inibem as reacções entre moléculas. De facto, a etimologia da palavra é sugestiva (deriva do grego *kata* (para baixo) + *lysein* (quebrar, dividir, decompor)).

Desde que esta hipótese foi formulada, o estudo dos fenómenos catalíticos não parou de crescer, principalmente nas últimas décadas, em relação directa com o enorme desenvolvimento da indústria petroquímica. Como curiosidade, refira-se que Hegedus e McCabe (2) fizeram uma pesquisa bibliográfica por computador e, para o período 1967-1978, determinaram um crescimento anual médio de cerca de 5% do número de publicações no domínio da catálise. A importância deste campo do conhecimento na actualidade é ainda evidenciada pelo facto de cerca de 80% dos produtos químicos envolverem catalisadores na sua fabricação (3), sobretudo catalisadores sólidos.

## 1.2 - DESACTIVAÇÃO DE CATALISADORES

Os catalisadores são frequentemente definidos como substâncias que aceleram as reacções químicas sem se consumirem nos processos.

Sabe-se, no entanto, que as suas vidas não são eternas, para o que concorrem várias formas de desactivação; e se em alguns casos é possível regenerá-los, noutros o envelhecimento é irreversível sendo necessária a sua substituição.

Se se atender a que os custos de capital associados com os catalisadores sólidos variam entre 1 e 2% do total, que os custos de operação correspondentes à sua substituição e/ou regeneração vão desde 0,25 a 2,5% do total (4) e que as unidades industriais podem ter de parar a produção durante vários dias para efectuar quaisquer daquelas operações, facilmente se percebe o grande impacto económico que o problema tem na realidade industrial. A prová-lo está o facto de Delmon (4) estimar que, globalmente, os investigadores em catálise na indústria dedicam mais de 50% do seu tempo ao estudo da desactivação.

Pode-se afirmar que os únicos que beneficiam com a mortalidade dos catalisadores são os seus fabricantes e os membros da eminente *Sociedade de Catálise Lucrecia Borgia* (5) que a procuram investigar no sentido da sua prevenção ou minimização.

Exemplo do esforço que tem sido feito de modo a compreender a desactivação em catálise heterogénea, a única a que nos referiremos, é o aparecimento nos últimos anos de dois excelentes livros editados, respectivamente, por Delmon e Froment (6) e Figueiredo (7), para os quais contribuíram um grande número de autores, e que cobrem os vários aspectos do fenómeno, desde o nível fundamental ao da aplicação industrial.

Além das referidas, algumas publicações recentes tratam do problema de modo genérico (8,9). Outras preocupam-se com facetas particulares: caracterização da desactivação à escala laboratorial (4,10); envenenamento de catalisadores (2,11,36,39); desactivação dos catalisadores usados no processamento das fracções mais pesadas do petróleo (12); deposição de coque (13-17,40,56); modelização à escala da partícula e implicações no funcionamento dos reactores (2,18-23).

### 1.2.1 - Causas da desactivação

As principais causas da desactivação de catalisadores são bem conhecidas, mas é importante defini-las uma vez que não há acordo total na terminologia usada pelos vários autores. Usar-se-á aqui uma classificação adaptada da proposta no livro de Froment e Bischoff (24).

Consideramos, então, os três tipos de desactivação seguintes:

- Modificações estruturais dos catalisadores;
- Adsorção química irreversível de impurezas que vão ocupar centros activos, fenómeno a que se chama envenenamento. (No caso de envenenamento reversível, as propriedades do catalisador podem ser readquiridas desde que se purifique a alimentação ao reactor).
- Acumulação de resíduos carbonados a partir de reagentes, produtos ou inter-

mediários (coqueificação) ou outras incrustações sobre a superfície do catalisador, dificultando ou mesmo inibindo completamente o acesso dos reagentes aos centros activos, situação denominada *fouling* na língua inglesa (*obstrução?*).

Vejamos agora alguns aspectos importantes de cada uma destas formas de desactivação.

#### 1.2.1.1 - Modificações estruturais

Os catalisadores podem sofrer modificações da sua estrutura devido à participação dos seus constituintes em reacções químicas ou à sua sinterização, processos que, em muitos casos, se dão simultaneamente ou em consequência um do outro.

Delmon e Grange (25) propuseram uma classificação das transformações químicas no estado sólido que originam desactivação e que se apresenta na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Classificação da desactivação devida a reacções químicas no estado sólido (25)

Sem modificação da composição global do catalisador	Transição de fase Segregação de fases Reacção entre fases sólidas
Com variação da composição do catalisador	Reacção com a fase gasosa ou líquida Perda de componente do catalisador Formação de compostos com impurezas depositadas
Processos complexos	Ocorrência simultânea dos efeitos anteriores

Na opinião dos mesmos autores (26), o aparecimento associado de vários processos será a forma mais habitual de desactivação, no que diz respeito à causa que se está a analisar.

A sinterização inclui todos os processos dependentes da temperatura que conduzem ao crescimento das partículas dos catalisadores e, portanto, à perda

de área activa superficial.

Por exemplo, nos catalisadores metálicos suportados, o metal está disperso no suporte na forma de cristalites de muito pequenas dimensões, de modo a garantir uma área superficial elevada. Esta situação é termodinamicamente instável, resultando da sua aglomeração uma diminuição da energia livre de superfície. Contudo, o processo é normalmente lento porque é controlado pelo transporte do metal.

Este último pode ser conseguido de várias maneiras (27,28): migração de átomos, migração das cristalites metálicas sobre a superfície do suporte, transporte através da fase gasosa ou difusão através do suporte. Os dois primeiros mecanismos são muito mais frequentes, estando ainda em debate o problema da importância relativa entre eles, tendo sido proposto que a mobilidade das cristalites diminua com o seu tamanho (29). Assim, teríamos predominantemente migração atômica com cristalites grandes e migração das cristalites no caso contrário.

A temperatura é a variável mais importante no controle da sinterização e aceita-se que esta começa a ter lugar entre as temperaturas de Hüttig ( $T_h \approx 1/3 T_m$ ) e de Tammann ( $T_t \approx 1/2 T_m$ ), em que  $T_m$  (K) é a temperatura de fusão. Então, uma boa medida da estabilidade de um suporte ou de uma fase activa, considerada daquele ponto de vista, é o seu ponto de fusão. Outro factor que influencia este tipo de desactivação é a atmosfera em contacto com o catalisador, podendo-se afirmar que, de um modo geral, ele será favorecido em atmosferas oxidantes relativamente a redutoras e inertes.

Outra forma de desactivação que podemos considerar neste grupo é a desagregação dos grãos de catalisador, especialmente crítica em reactores de leito fixo de grandes dimensões. De facto, sobretudo os que se encontram no fundo dos reactores, podem estar sujeitos a pressões muito elevadas em consequência da queda de pressão e do próprio peso do catalisador, exigindo-se, portanto, que ele tenha uma boa resistência mecânica.

A quebra das partículas pode originar má distribuição do fluido no leito e, conseqüentemente, má utilização do catalisador e aumentos significativos da queda de pressão.

Saliente-se que o enfraquecimento da resistência dos grãos não resulta apenas de defeitos de fabrico ou acidentes de operação, mas pode ter origem noutras formas de desactivação nomeadamente transformações químicas sofridas pelos materiais constituintes do catalisador ou da sua sinterização. Outra causa de deterioração física é a coqueificação no interior dos poros como pode acontecer nos catalisadores de *steam reforming* à base de níquel (30).

Em leitos fluidizados é especialmente importante a resistência das par

tículas ao atrito, uma vez que estão em movimento e há colisões entre elas, podendo a eventual diminuição de tamanho fazer com que saiam do reactor.

### 1.2.1.2 - Envenenamento

O envenenamento de catalisadores é um dos maiores problemas associados com a sua aplicação industrial, pois muitas vezes existem impurezas nas alimentações tecnicamente e/ou economicamente impossíveis de remover e que podem adsorver de modo irreversível nos centros activos em competição com as espécies reagentes, traduzindo-se esta situação numa diminuição de actividade que pode levar à necessidade de substituir o catalisador ao fim de um tempo muito curto já que a regeneração é usualmente impraticável.

Além disso, os processos também podem sofrer modificações de selectividade, sendo as várias reacções afectadas de modo diferente pela adsorção do veneno no catalisador. Isto é especialmente frequente nos catalisadores multifuncionais onde a adsorção dessas impurezas não é energeticamente igual nos vários tipos de centros activos, cada um associado a uma determinada reacção.

As alterações de selectividade referidas podem ter efeitos globalmente benéficos, ainda que à custa de uma menor actividade do catalisador.

Menon e Prasad (31) estudaram o efeito nas reacções de *reforming* da preadsorção de pequenas quantidades de enxofre (do tiofeno) em catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e verificaram que, apesar dos catalisadores pressurizados permanecerem razoavelmente activos para as várias reacções do processo (desidrogenação, isomerização, ciclização, *hydrocracking*), as contribuições relativas de cada uma delas eram diferentes quando comparadas com as observadas nos catalisadores *limpos*. Efectivamente, há uma diminuição mais significativa de actividade para reacções de desidrogenação e de *hydrocracking*, reduzindo-se a formação de coque e produzindo-se mais aromáticos.

Outras investigações mostram que o envenenamento pelo enxofre de catalisadores de níquel inibe as reacções de *cracking* dos hidrocarbonetos (32,33). Por exemplo, enquanto que no níquel o metanol se transforma em H<sub>2</sub> e CO, em presença de níquel sulfurado produz-se principalmente formaldeído (33).

Na Tabela 1.2 classificam-se genericamente os venenos mais usuais de acordo com o tipo de catalisador que desactivam.

Certos compostos de elementos dos grupos VB (N,P,As,Sb) e VIB (O,S,Se,Te) que possuem pares de electrões não compartilhados adsorvem nos metais através da formação de ligações químicas dativas. Então, a capacidade de envenenamento diminui quando aumenta o estado de oxidação dos referidos elementos. Daqui resulta que uma determinada espécie química pode estar numa forma inócua

na alimentação e transformar-se num composto tóxico nas condições de reacção, caso estas sejam redutoras.

Tabela 1.2 - Venenos de catalisadores sólidos

Catalisadores	Venenos
Metais	Compostos dos elementos dos grupos VB e VIB Iões com 5 ou mais electrões em orbitais <i>d</i> Moléculas com ligações múltiplas
Óxidos semicondutores	Estabilizadores de valência Muitos dos venenos dos catalisadores metálicos
Ácidos	Bases

A desactivação de catalisadores metálicos por iões em reacções em fase líquida foi estudada por Maxted (34), tendo-se concluído que ela era provocada apenas por aqueles que têm 5 ou mais electrões em orbitais *d*.

Refira-se ainda que alguns hidrocarbonetos insaturados como o acetileno e o benzeno podem também adsorver nos metais, constituindo outro tipo de veneno.

Nos óxidos não estequiométricos, uma vez que o fenómeno catalítico envolve transferência de electrões, é de admitir que qualquer substância que estabilize a valência dos iões do catalisador irá provocar a sua desactivação (35). Além disso, muitas das espécies químicas que são tóxicas para os catalisadores metálicos serão também tóxicas para os óxidos metálicos.

Finalmente, os catalisadores ácidos usados, por exemplo, em reacções de *cracking* e isomerização perdem a sua actividade na presença de bases orgânicas, em particular compostos azotados.

De todos os venenos aqui considerados, os mais estudados são os compostos de enxofre que influenciam enormemente alguns processos catalíticos de grande importância (hidrogenação, metanação, *steam reforming*, síntese de Fischer-Tropsch) (11,36,39,66).

### 1.2.1.3 - *Fouling*

Sob esta designação, englobam-se os fenómenos de deposição de coque e de materiais inorgânicos, usualmente metais e seus compostos, sobre os catalisadores, bloqueando os centros activos e/ou tapando a entrada dos poros. Para além disso, a acumulação de coque aumenta a queda de pressão nos reactores, factor que determina em muitos casos a paragem das operações tendo em vista a regeneração. Outra possível consequência, já referida anteriormente, é a desintegração dos grãos de catalisador.

Por coque entende-se todo um conjunto de substâncias carbonadas de estruturas diversas que vão desde as altamente cristalinas (grafite) às praticamente amorfas, dependendo do modo como são obtidas. No que lhes diz respeito, as primeiras tentativas de classificação terminológica foram feitas recentemente e têm ainda um carácter provisório (38).

Estes depósitos podem ter origem catalítica ou pirolítica.

Os materiais cuja formação não é catalisada incluem fuligem (*soot*) e alcatrões (compostos poliaromáticos de elevado peso molecular) que aparecem na fase gasosa em consequência de reacções em cadeia de radicais livres e que se podem acumular sobre qualquer substrato. Por outro lado, a adsorção em superfícies não catalíticas dos precursores formados na fase gasosa originará eventualmente carbono de superfície, cuja estrutura é mais orientada que a da fuligem (37,40).

O carbono catalítico resulta da acção catalítica de certas superfícies, nomeadamente as metálicas e as que possuem centros activos ácidos como as dos catalisadores de *cracking*, sendo obviamente diferentes os mecanismos do seu desenvolvimento nos dois casos, que serão examinados mais adiante neste capítulo.

A Figura 1.1 esquematiza a situação.

Embora usualmente seja predominante um dos processos de formação, casos há em que se podem depositar nos catalisadores várias formas de carbono. Um exemplo é o *steam reforming* de hidrocarbonetos em que se observa o aparecimento de carbono catalítico e pirolítico (30).

Do que se referiu nos parágrafos anteriores, depreende-se que a deposição de coque não é só importante do ponto de vista da desactivação de catalisadores mas é também um fenómeno comum, em maior ou menor grau, a todas as superfícies, desde que haja condições para a sua formação. É o que sucede, por exemplo, nos processos de *cracking* térmico de hidrocarbonetos. Este assunto será desenvolvido na secção 1.3.

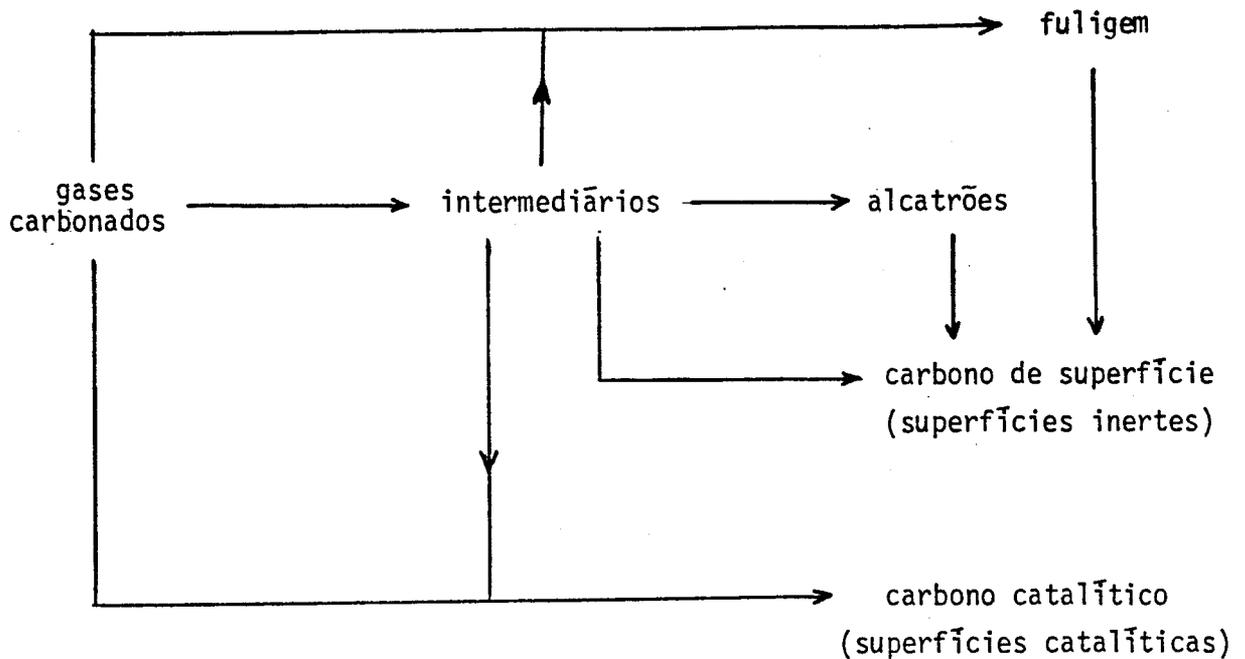


Figura 1.1 - Vias de formação de coque (40)

Concluindo, a formação de depósitos carbonados em catalisadores e superfícies de equipamentos é uma ocorrência comum na indústria e tem grande relevância econômica. Felizmente, a descoqueificação é geralmente possível por gasificação com oxigênio, dióxido de carbono, vapor de água ou hidrogênio ou, em alguns casos, por meios mecânicos.

Nos processos em que qualquer um daqueles gases está presente nas condições normais de funcionamento, a deposição dependerá do balanço entre as reações que produzem carbono e precursores de coque e as reações que conduzem ao desaparecimento dessas espécies. Preveni-la equivale a favorecer as segundas relativamente às primeiras. Por exemplo, a formação na fase gasosa será minimizada pela adição de agentes gasificantes ou diluentes, pela utilização de condições operatórias que desfavoreçam o aparecimento de radicais livres ou ainda por diminuição dos tempos de residência. Nas superfícies com actividade catalítica para a coqueificação, a velocidade desta será reduzida diminuindo a acidez dos suportes, usando promotores de gasificação (p. ex. MgO e K<sub>2</sub>O nos catalisadores de *steam reforming*) (67-70), e, no caso de catalisadores metálicos, por diluição do metal (p. ex. Cu em Ni) (68,71-73) ou por envenenamento parcial (p. ex. com S) (68,71,74-77,83) -efeito de *ensemble*- ou ainda por abaixamento da solubilidade do carbono no metal (78,79). Alternativamente, poderá promover-se a actividade hidrogenante dos catalisadores (p. ex. Pt/Ir ou Pt/Re no catalisador de *reforming*) (80-82).

Por seu lado, a deposição de metais e seus compostos sobre os cata-

lisadores é também uma causa importante de desactivação sobretudo nos processos de tratamento em presença de hidrogénio das fracções residuais do petróleo e dos óleos sintéticos (derivados do carvão, *shale oil*, *tar sand*) (12,59), que contêm habitualmente percentagens significativas (da ordem dos 10 a 1000 ppm) de metais como o níquel, o vanádio, o ferro e o titânio.

É comum esta forma de desactivação ser acompanhada por deposição de coque dada a presença de hidrocarbonetos de elevado peso molecular. A Figura 1.2 mostra esquematicamente a evolução temporal típica dos conteúdos em coque e em metais dos catalisadores utilizados naquele tipo de operações, bem como da actividade (12).

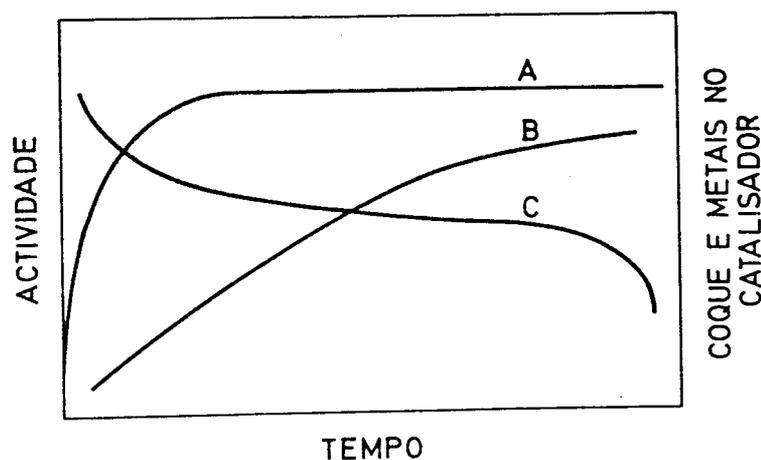


Figura 1.2 - Representação esquemática da evolução no tempo de: A,B - coque e metais no catalisador, respectivamente; C - actividade catalítica (12)

Inicialmente, observa-se uma rápida diminuição de actividade provavelmente devida à deposição de coque, mas este atinge depressa um valor constante. A diminuição subsequente de actividade catalítica está relacionada com a deposição dos metais sobre a superfície do catalisador e é, portanto, este fenómeno que determina o seu tempo de vida útil. Finalmente, quando os poros estão quase completamente bloqueados, a velocidade da reacção principal sofre um declínio muito acentuado.

Um facto curioso é o da deposição de metais sobre os catalisadores poder promover outras formas de desactivação, nomeadamente a acumulação de coque.

É o que acontece no *cracking* catalítico do gasóleo e de destilados de vácuo com o objectivo de produzir gasolina. Na verdade, verificou-se experimentalmente que o aumento das concentrações de níquel e vanádio nos catalisa-

dores, embora provocasse apenas uma pequena diminuição de conversão, tinha um efeito relativamente pronunciado na selectividade, aumentando a produção de coque, hidrogénio e metano à custa da diminuição do rendimento em gasolina, propileno e butenos (60,61). Com toda a probabilidade, a acumulação dos metais nos catalisadores desenvolve a sua actividade desidrogenante, conduzindo à maior formação de coque e gases leves (62).

Situação semelhante ocorre nos catalisadores de prata usados na oxidação do metano a formaldeído que são muito sensíveis à contaminação com vestígios de metais de transição, sobretudo o ferro, presentes no ar usado no processo (63). A coqueificação observada nestes catalisadores deve ter origem em reacções de desidrogenação fomentadas por aquele metal (64).

A regeneração dos catalisadores com depósitos metálicos não é habitualmente fácil e, muitas vezes, a única solução é substituí-los, o que traz implicações importantes nos custos dos processos e torna economicamente impraticáveis alguns deles, sobretudo quando as matérias primas têm um teor elevado em metais.

A máxima *mais vale prevenir que remediar* aplica-se quase sempre nesta problemática e o esforço da investigação actual é no sentido de desenvolver catalisadores mais resistentes à formação de incrustações. Por outro lado, procura-se minimizar o conteúdo metálico das alimentações aos reactores fraccionando-as (por exemplo, por extracção com solventes) ou tratando-as previamente em presença de catalisadores baratos com elevada actividade desmetalizadora.

Um caso interessante é o dos catalisadores usados no hidrogenotratamento (por exemplo, a hidrogenodessulfuração) de fracções pesadas do petróleo, que já foram referidos atrás. A desactivação dá-se por deposição de coque e de metais. Aquela deposita-se muito rapidamente até atingir um valor estacionário quando houver um equilíbrio entre as reacções que conduzem à sua formação e a reacção de hidrogenação do carbono (ver Figura 1.2). Os metais depositam-se essencialmente depois do coque e, assim, pelo menos em algumas situações, ao fazer a regeneração por gasificação consegue-se que as espécies metálicas se soltem da superfície dos catalisadores (35).

### 1.2.2 - Efeitos da desactivação nos processos industriais

As várias formas de desactivação descritas nas secções precedentes tornam necessária a substituição dos catalisadores ao fim de um tempo mais ou menos longo ou, pelo menos, a sua regeneração sempre que isso for possível e economicamente viável.

Na realidade, elas afectarão no mau sentido e em maior ou menor grau uma ou várias das propriedades que fazem com que um dado catalisador seja uti-

Tabela 1.3 - Alguns processos catalíticos sujeitos a desactivação (64)

Reacção	Condições operatórias	Catalisador	Tempo de vida (anos)	Processos que afectam a vida do catalisador	Propriedades do catalisador alteradas
Síntese do amoníaco $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	450-550 °C 200-500 atm	Fe com promotores (K <sub>2</sub> O) e estabilizador (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5-10	Sinterização lenta	Actividade
Metanação $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ $CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	250-350 °C 30 atm	Níquel suportado	5-10	Envenenamento lento (por exemplo, S e As)	Actividade
Hidrogenação do acetileno ( <i>front end</i> ) $C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$	30-100 °C 50 atm	Paládio suportado	5-10	Sinterização lenta; Aumento da temperatura do leito	Actividade; Selectividade
Ácido sulfúrico $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	420-600 °C 1 atm	Sulfatos de vanádio e potássio em sílica	5-10	Deterioração física lenta	Queda de pressão; Transferência de massa
Síntese do metanol $CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$	200-300 °C 50-100 atm	Cobre em zinco e óxidos de alumínio	2-8	Sinterização lenta	Actividade
Conversão com vapor do monóxido de carbono ( <i>shift reaction</i> ) a baixa temperatura $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	200-250 °C 30 atm	Cobre em zinco e óxidos de alumínio	2-6	Envenenamento lento; Sinterização acelerada pelos venenos	Actividade

Tabela 1.3 (continuação)

Reacção	Condições operatórias	Catalisador	Tempo de vida (anos)	Processos que afectam a vida do catalisador	Propriedades do catalisador alteradas
Hidrogenodessulfuração de hidrocarbonetos (incluindo gás natural) $R_2S + 2H_2 \rightarrow 2RH + H_2S$	300-400 OC 30 atm	Sulfuretos de cobalto e molibdénio em óxido de alumínio	2-8	Coqueificação lenta; Deposição de metais em alguns casos, dependendo da matéria prima	Transferência de massa; Queda de pressão
Conversão com vapor do monóxido de carbono ( <i>shift reaction</i> ) a alta temperatura $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	350-500 OC 30 atm	$Fe_3O_4$ em óxido de cromo	2-4	Sinterização lenta; Fractura dos grãos devida à condensação de água	Actividade; Queda de pressão
<i>Steam reforming</i> $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	500-850 OC 30 atm	Níquel em aluminato de cálcio ou alumina	2-4	Sinterização; Coqueificação e fractura dos grãos, ocasionalmente	Actividade; Queda de pressão
Oxidação parcial do etileno $2C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2C_2H_4O$	200-270 OC 10-20 atm	Prata em $\alpha$ -alumina com promotores	1-4	Sinterização lenta aumentando a temperatura do leito	Actividade; Selectividade

Tabela 1.3 (continuação)

Reacção	Condições operatórias	Catalisador	Tempo de vida (anos)	Processos que afectam a vida do catalisador	Propriedades do catalisador alteradas
Oxidação do benzeno a anidrido maleico $C_6H_6 + 9/2 O_2 \rightarrow C_4H_2O_3 + 2H_2O + 2CO_2$	350 OC 1 atm	Óxidos de vanádio e molibbdênio com promotores em $\alpha$ -alumina	1-2	Formação irreversível de fase de vanádio inactiva	Actividade; Selectividade
Redução de aldeídos a alcoóis $RCHO + H_2 \rightarrow RCH_2OH$	220-270 OC 100-300 atm	Cobre em óxido de zinco	0,5-1	Sinterização lenta; Fractura dos grãos (depende da matéria prima)	Actividade; Queda de pressão
Oxidação parcial do metanol a formaldeído $CH_3OH \rightarrow CH_2O + H_2$ $CH_3OH + 1/2 O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$	600-700 OC 1 atm	Grânulos de prata	0,3-1	Deposição de metais (por exemplo, Fe); Coqueificação (promovida pelos metais)	Selectividade
Oxidação do amoníaco $2NH_3 + 5/2 O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O$	800-900 OC 1-10 atm	Tela de liga de platina	0,1-0,5	Rugosidade da superfície; Perda de platina; Envenenamento em alguns casos	Selectividade

Tabela 1.3 (continuação)

Reacção	Condições operatórias	Catalisador	Tempo de vida (anos)	Processos que afectam a vida do catalisador	Propriedades do catalisador alteradas
Hidrogenação do acetileno ( <i>tail end</i> ) $C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$	30-100 °C 50 atm	Paládio suportado	0,1-0,5	Formação de coque (regeneração possível)	Transferência de massa
Oxicloração do etileno a dicloreto de etileno $2C_2H_4 + 4HCl + O_2 \rightarrow 2C_2H_4Cl_2 + 2H_2O$	230-270 °C 1-10 atm	Cloretos de cobre em alumina (leito fluidizado)	0,2-0,5	Perdas por atrito; Outras causas resultantes de perturbações no funcionamento das instalações	Estado de fluidização; Actividade
<i>Reforming</i> catalítico de hidrocarbonetos	460-525 °C 8-50 atm	Ligas de platina em alumina tratada	0,01-0,5	Coqueificação dependente da pressão de hidrogénio (regenerações frequentes)	Transferência de massa
<i>Cracking</i> catalítico de óleos	500-560 °C 2-3 atm (leito fluidizado)	Zeólitos sintéticos	0,000002	Coqueificação muito rápida (regeneração em contínuo)	Transferência de massa

lizado para promover uma determinada reacção num processo industrial. Ao longo deste capítulo, já se referiram alguns exemplos significativos. Resta agora fazer a respectiva sistematização.

Os tipos de desactivação citados podem provocar (64,65):

- Diminuição da selectividade da reacção principal;
- Abaixamento de conversão devido quer à perda de actividade intrínseca do catalisador por diminuição da área activa e/ou do número de centros activos quer por limitações à transferência de massa resultantes do bloqueamento dos poros (por exemplo, devido à deposição de coque);
- Aumento da queda de pressão em reactores de leito fixo e má estabilidade das condições de fluidização nos leitos fluidizados;
- Má distribuição dos fluidos nos leitos fixos e perda de material nos leitos fluidizados, quando há diminuição da resistência mecânica e ao atrito dos grãos de catalisador, que é quase sempre uma consequência de outras formas de desactivação.

A vida útil dos catalisadores é limitada por estas situações que ocasionalmente, mais cedo ou mais tarde, a paragem das instalações de forma a regenerá-los ou substituí-los. Daí a grande importância económica que tem a escolha correcta dos catalisadores (composição, tamanho dos grãos e poros, dispersão e área da fase activa, forma, resistência mecânica, estabilidade, custo), do tipo e tamanho dos reactores, das condições operatórias e das matérias primas que podem necessitar de purificação prévia.

A Tabela 1.3 (64) apresenta as vidas típicas e as causas de desactivação que as condicionam para alguns catalisadores usados nos principais processos industriais.

### 1.3 - COQUEIFICAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE EQUIPAMENTOS

Como já se referiu atrás, a coqueificação é um problema comum aos catalisadores e às superfícies dos equipamentos (reactores, tubagens, permutadores de calor, etc.).

Um exemplo típico e importante é o dos processos de *cracking* térmico de hidrocarbonetos (etano, propano, gás natural, nafta, gasóleo) usados, nos dias de hoje, principalmente para produção de olefinas que são matérias primas de extraordinária importância na indústria petroquímica (41-43).

A deposição de coque nos tubos dos reactores inibe a transferência de calor através da parede, tendo de ser acompanhada por um aumento gradual da temperatura de modo a manter o fluxo de calor e a eficiência do processo. Claro

que há limites para isto e é necessário fazer descoqueificações periódicas. Além disso, há uma diminuição da área de fluxo, conduzindo a aumentos da queda de pressão e menores rendimentos em etileno. Finalmente, pode ainda ocorrer deterioração dos materiais devida por um lado à carburização e por outro à difusão de pequenas quantidades de metal através da camada de depósito durante a formação deste (44).

A cinética da coqueificação dependerá do tipo de alimentação processada, da temperatura, da pressão total, da pressão parcial dos hidrocarbonetos e do material de construção dos tubos.

As velocidades de reacção são elevadas no início, reduzindo-se depois gradualmente até um valor limite, como se vê na Figura 1.3 (45) onde se representa a quantidade de coque depositada num reactor piloto de aço inoxidável 310 em função do tempo durante o *cracking* de duas naftas.

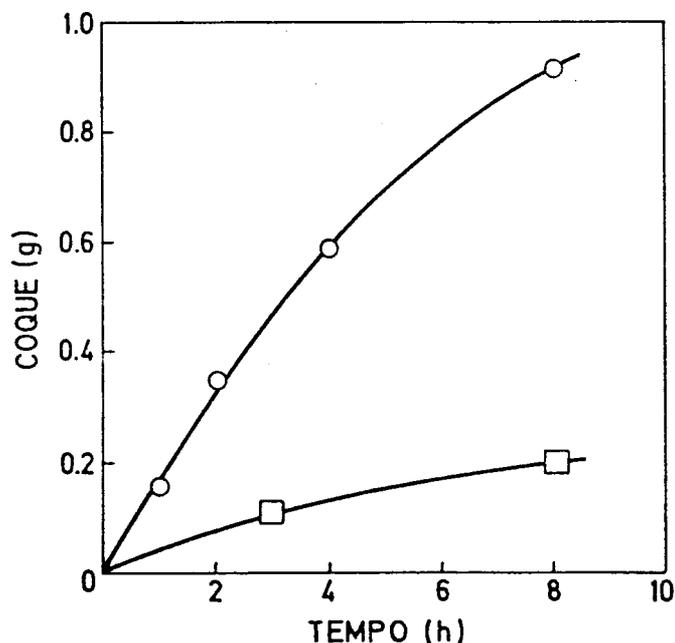


Figura 1.3 - Coque depositado nas paredes de um reactor de aço inoxidável 310 durante a pirólise de nafta ( $T=816\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=204,6\text{ kPa}$ , Vapor de água/Nafta=0,5) (45)

As características referidas são explicadas pela influência que alguns dos metais constituintes das ligas usadas nos reactores exercem na deposição, catalisando-a. De facto, elas contêm uma percentagem elevada de níquel (44,46, 47) (ver Tabela 1.4) de forma a conseguir-se uma boa resistência à carburização e às altas temperaturas (58) e é bem conhecida a grande actividade catalítica deste metal para a coqueificação (48). Também o ferro entra na sua compo-

Tabela 1.4 - Ligas de alta temperatura (47)

Designação	Cr/Ni, outros	Composição química (%)*												
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	W	Outros					
HK-40	25/20 Si	0,40	1,50	1,50	25	20	-	-	-	-	-	-	-	-
HP Mod.,36X	25/35 Nb	0,40	1,50	1,50	25	35	1,5	-	-	-	-	-	-	-
HP Mod.,36XS	25/35 W Nb	0,45	1,50	0,70	25	35	+	+	-	-	-	-	-	-
G 4868	30/30 Si	0,55	2,00	1,30	30	30	-	-	-	-	-	-	-	-
NA 22 H	28/48 W	0,45	1,50	1,50	28	48	-	5,0	-	-	-	-	-	-
Supertherm	28/35 W Co	0,50	1,20	1,20	28	35	-	5,5	-	-	-	-	-	Co=15
H 110	30/33 W	0,55	1,20	1,20	30	33	-	4,5	-	-	-	-	-	-
310 SS	25/20	0,15	0,75	2,00	25	20	-	-	-	-	-	-	-	-
800	20/32	0,05	0,35	0,75	20	32	-	-	-	-	-	-	-	Al+Ti≤0,7
800 H	20/32	0,10	0,35	0,75	20	32	-	-	-	-	-	-	-	Al+Ti≥0,85
802	20/32	0,35	0,75	0,75	20	32	-	-	-	-	-	-	-	Al=0,5;Ti=0,75
800 DS	18/37	0,15	2,20	0,75	18	37	-	-	-	-	-	-	-	Al=0,3;Ti=0,3

\* O balanço para 100% é Fe

+ Presente em pequenas quantidades

sição e tem um efeito semelhante, embora menor (40).

Aceita-se, então, que nos estádios iniciais a formação de coque é catalisada, correspondendo a uma velocidade relativamente alta. Este efeito deixa depois de se fazer sentir a medida que a quantidade depositada aumenta e a velocidade mais ou menos constante que se observa ao fim de algum tempo corresponderá a deposição não catalítica do coque formado na fase gasosa.

Verifica-se que a espessura da camada depositada nos tubos dos reactores industriais é maior perto da saída (57), posição a que corresponderá uma maior temperatura nas suas paredes. Este tipo de comportamento foi previsto por simulação no *cracking* do propano (50) e do etano (51) como se mostra na Figura 1.4 para o primeiro caso.

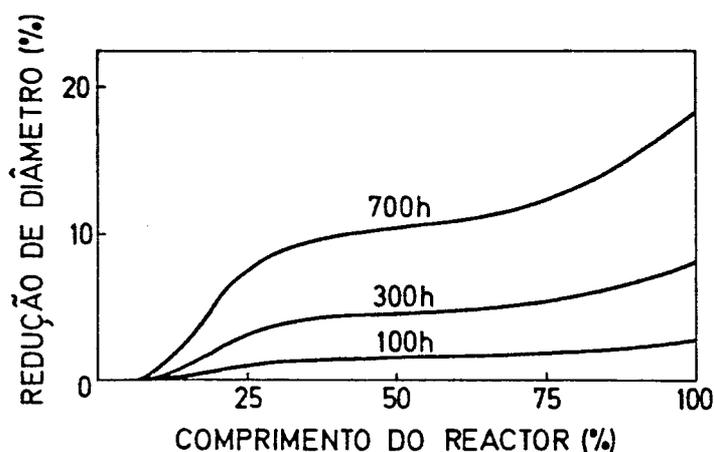


Figura 1.4 - Perfis de coque num reactor de *cracking* do propano (50)

A descoqueificação é feita *off line* com misturas de ar e vapor de água ou *on line* apenas com vapor de água, sendo as reacções de gasificação catalisadas pelo ferro e níquel eventualmente existentes no depósito, em consequência do mecanismo da sua formação.

A remoção do coque dos tubos apenas com vapor de água tem a vantagem de não necessitar da paragem da operação do reactor, mas exige temperaturas superiores pois a reacção é mais lenta. Além disso, pequenas partículas de coque não gasificado podem causar erosão nas curvaturas, provocando a necessidade da sua substituição.

Para conseguir um bom rendimento em olefinas, o efluente do *steam cracker* tem de ser brusca e drasticamente arrefecido de várias centenas de graus centígrados de modo a inibir as reacções de pirólise. Isto é conseguido num permutador de calor multitubular designado na indústria por TLX (*transfer line exchanger*), utilizando-se a energia transportada pelos gases para a pro-

dução de vapor (52,53).

Devido ao arrefecimento, pode haver condensação de alcatrões nos tubos, seguida de polimerização dos condensados com perda de hidrogênio, originando coque (54). Este fenômeno é importante sobretudo no *cracking* de frações mais pesadas como o gasóleo e a nafta.

Os depósitos provocam aumento da queda de pressão e diminuição da transferência de calor, conduzindo à subida da temperatura dos gases.

Quando se atinge determinado limite tem que se proceder à descoqueificação do TLX que costuma ser feita mecanicamente com jactos de água e/ou de areia a alta pressão. Alguns processos (p. ex. Mitsubishi) permitem fazê-la por gasificação com misturas de ar e vapor de água tal como nos tubos dos reactores.

Recentemente, foi relatada a existência de deposição de coque nas superfícies internas dos reactores de *cracking* catalítico em leito fluidizado e nas tubagens e coluna de destilação a jusante (55), trazendo problemas quanto à eficiência das operações e mesmo de segurança em alguns casos.

#### 1.4 - COQUE NÃO CATALÍTICO

Já se referiram resumidamente na secção 1.2.1.3 os vários caminhos conducentes ao coque (ver Figura 1.1), tendo sido considerados dois grandes grupos conforme o mecanismo da sua formação (catalítico ou não catalítico). Analisemos em primeiro lugar este último caso.

O coque de origem não catalítica aparece como subproduto sobretudo nos processos de pirólise de hidrocarbonetos (84-86) devido às elevadas temperaturas de operação, mas pode também formar-se em processos catalíticos como acontece no *steam reforming* de hidrocarbonetos (30,76).

##### 1.4.1 - Tipos de coque não catalítico e mecanismos de formação

Os materiais carbonados formados por reacções na fase gasosa incluem alcatrões e fuligem. Os alcatrões consistem geralmente numa mistura de compostos aromáticos policíclicos de elevado ponto de ebulição. A fuligem (também chamada carbono de fase gasosa) é constituída por pequenas unidades esféricas que se ligam em cadeia umas às outras. Pensa-se que a sua formação ocorre em três fases sucessivas (87):

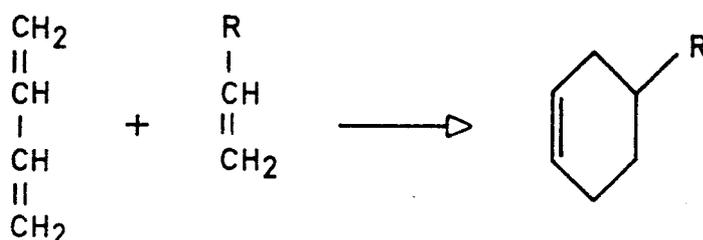
1. Nucleação envolvendo uma série de reacções homogêneas entre hidrocarbonetos que conduzem à formação de compostos de elevado peso molecular;
2. Crescimento resultante quer da coalescência das pequenas partículas forma

das durante a nucleação quer de reacções heterogêneas de hidrocarbonetos na superfície dos núcleos;

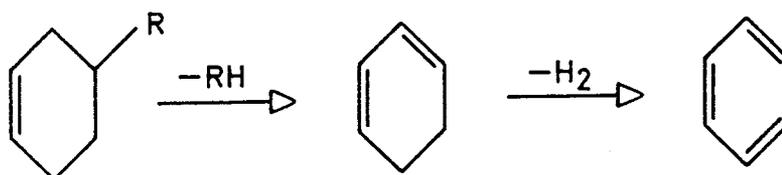
### 3. Formação das cadeias por colisão entre as partículas.

O mecanismo de formação dos hidrocarbonetos poliaromáticos nos processos térmicos envolve provavelmente reacções moleculares e reacções de radicais livres.

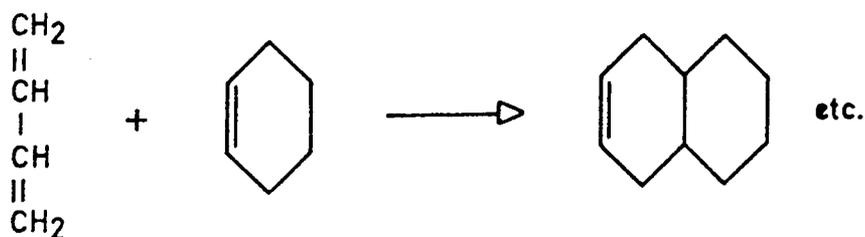
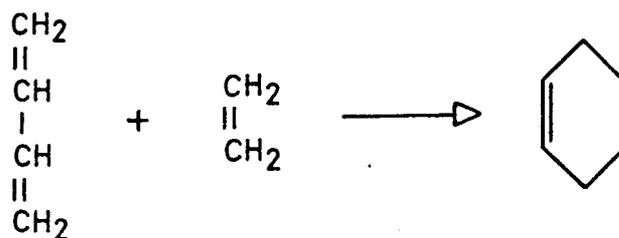
Assim, reacções moleculares do tipo Diels-Alder podem levar à produção de aromáticos, suspeitando-se que o 1,3-butadieno, intermediário que se forma em quantidades relativamente elevadas a altas temperaturas e conversões, seja o principal responsável (88). Por exemplo:



Os aromáticos formam-se por reacções subsequentes de desalquilação e/ou desidrogenação:



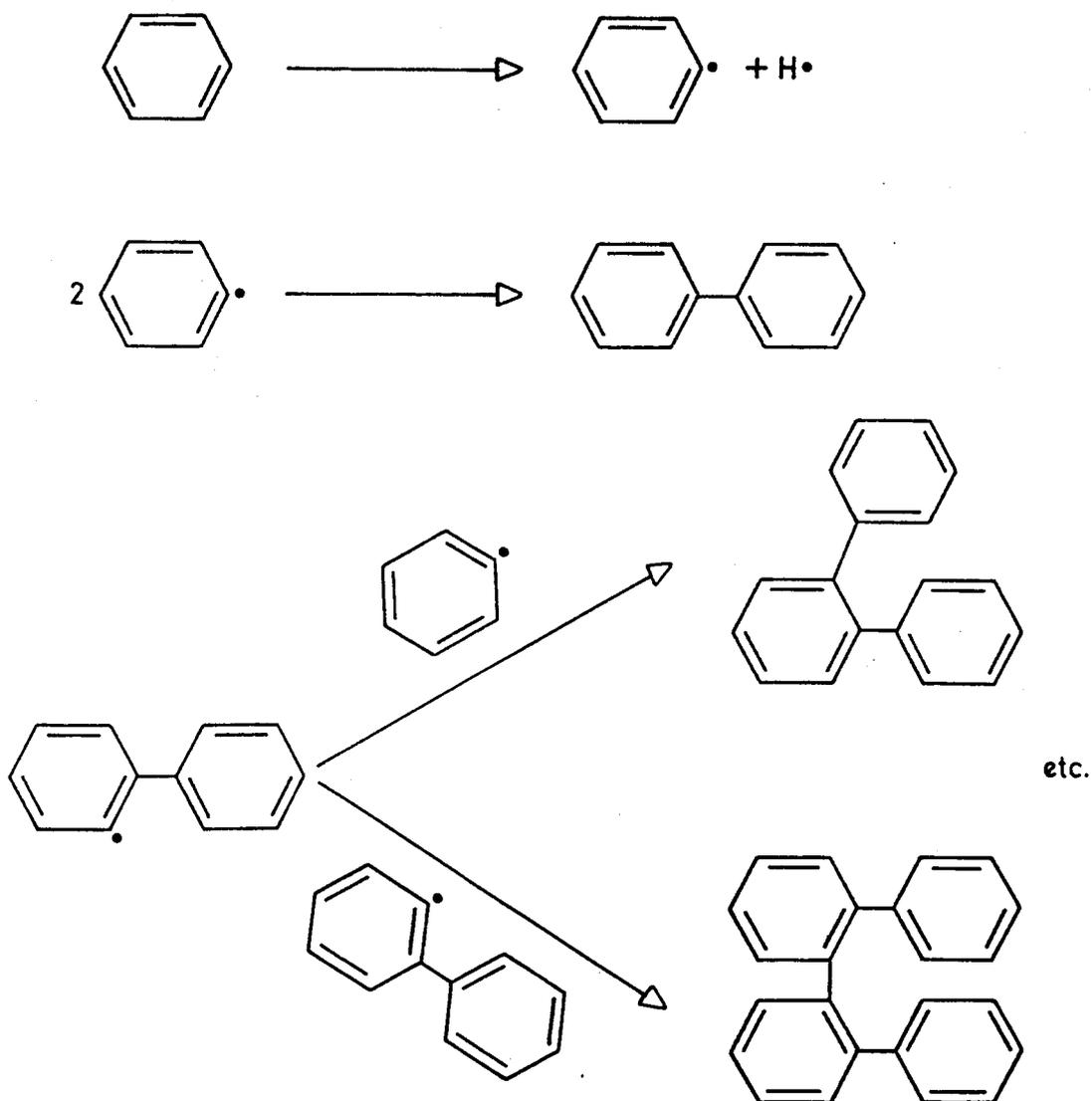
Reacções deste tipo podem conduzir também a compostos cíclicos de maior peso molecular (37,89):



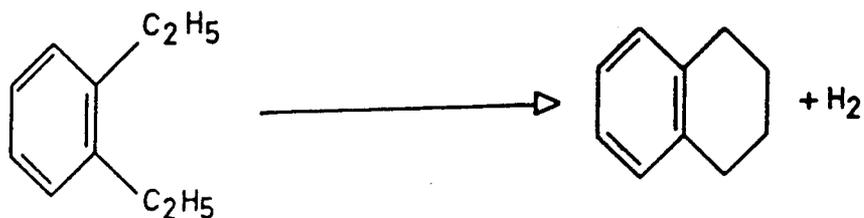
Posteriores reacções de desidrogenação permitem a formação de aromáticos.

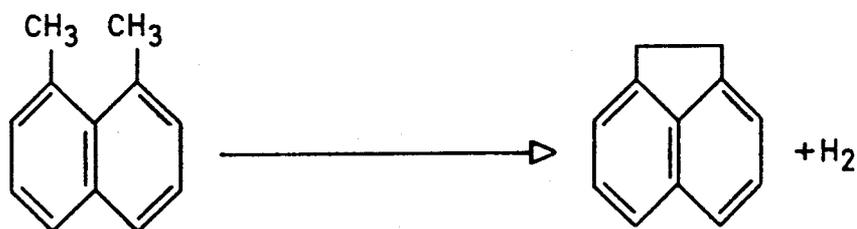
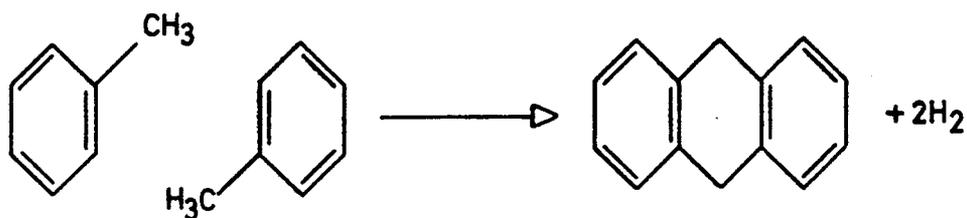
Este mecanismo parece ser demasiado simplista. Julga-se que o aparecimento das grandes moléculas aromáticas é principalmente consequência de reacções de radicais livres em que intervêm compostos aromáticos de menor peso molecular (37,90).

Os polifenilos podem formar-se por reacções de polimerização:

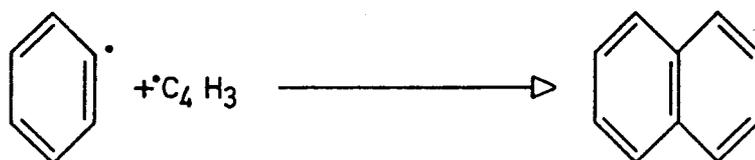


Por outro lado, compostos aromáticos com grupos alquilo estão sujeitos a reacções de radicais livres que levam ao encerramento de anéis:





Finalmente, podem ocorrer outras reacções de adição de radicais livres que levam também ao aumento do tamanho molecular, como por exemplo:



Concluindo, parece ser de admitir que há uma sequência de reacções de radicais livres que conduzem à formação de produtos de grande peso molecular com dois a onze anéis aromáticos (89) cuja pressão de vapor é tal que a condensação ocorre a temperaturas relativamente elevadas (91). As gotas de líquido obtidas podem solidificar em zonas mais frias, produzindo-se alcatrões.

Os aspectos fundamentais da formação de carbono na fase gasosa têm sido revistos por vários autores (37,87,89,92-95) e existe alguma controvérsia quanto ao verdadeiro mecanismo e intermediários envolvidos, tendo sido propostas as seguintes alternativas:

1. A teoria do C atômico sugere que o carbono monoatômico tem um papel importante na nucleação;
2. A teoria C<sub>2</sub> propõe que o carbono sólido resulta da polimerização de espécies C<sub>2</sub>;
3. A teoria C<sub>3</sub> sustenta a ideia de que a fuligem em chamas tem origem na condensação de vapores de carbono, cujo componente principal parece ser C<sub>3</sub>;
4. A teoria do acetileno cujos adeptos pensam que as partículas de carbono se formam a partir do acetileno por reacções de polimerização e desidrogenação;
5. As teorias de polimerização de hidrocarbonetos consideram que o carbono

resulta de reacções de polimerização e desidrogenação, admitindo algumas delas que os aromáticos policíclicos formados na fase gasosa são intermediários nesse processo;

6. A teoria da decomposição superficial proposta por Tesner (96) admite o crescimento das partículas de carbono através de reacções de decomposição dos hidrocarbonetos à superfície de núcleos de carbono;
7. A teoria da condensação defendida por Lahaye (97) e concordante com investigações anteriores (98) pressupõe a formação de macromoléculas com núcleos aromáticos a partir do hidrocarboneto inicial; elas podem condensar em gotículas que são seguidamente desidrogenadas, constituindo-se partículas sólidas.

As três últimas teorias são as mais aceitáveis para explicar a formação de carbono na fase gasosa nos processos térmicos de hidrocarbonetos.

Dada a presença de compostos aromáticos policíclicos nesses processos, a teoria da condensação parece ser prometedora e explica algumas observações experimentais (99-101,136). Contudo, Graham et al. (102) ao estudarem a formação de fuligem a partir de aromáticos verificaram o aparecimento das gotículas de condensado em simultâneo com a produção de carbono sólido, o que levou a concluir que pelos menos alguns núcleos não tinham origem na condensação de aromáticos. Por outro lado, La Cava e Trimm (103) mostraram que a deposição de coque sobre partículas de carbono fluidizadas (a nucleação é insignificante comparada com o crescimento) era consistente com o modelo de Tesner (96).

É verosímil concluir que os diferentes mecanismos possam ser válidos em diferentes condições. Quanto aos intermediários envolvidos, parece não haver dúvidas de que compostos aromáticos policíclicos desempenham um papel importante na obtenção do carbono em fase gasosa durante os processos de conversão térmica de hidrocarbonetos (90,95). Por seu lado, o acetileno é provavelmente o intermediário na formação de fuligem em chamas (87,92).

Outro tipo de carbono não catalítico é o chamado carbono de superfície (ver Figura 1.1) que constitui filmes sobre superfícies inertes com cristallites bem orientadas e de maiores dimensões que as do carbono de fase gasosa. Estes depósitos apresentam densidades mais elevadas e razões atômicas C/H superiores a 80 (139).

Admite-se que a sua formação está intimamente ligada com o aparecimento de carbono na fase gasosa e, em princípio, ambos serão promovidos pelas mesmas condições processuais e de modo semelhante. Todavia, a natureza e a estrutura das superfícies desempenham um papel importante já que elas fornecem locais propícios à nucleação e crescimento, podem alterar os constituintes

da fase gasosa (13,91,104-111,123,124,137) e podem ainda facilitar reacções de desidrogenação e rearranjo do coque depositado.

O carbono de superfície forma-se por deposição de alcatrões, fuligem e/ou adsorção de precursores acompanhadas, entre outras, de reacções de desidrogenação que levam ao aumento do conteúdo em carbono e reacções de reorganização obtendo-se uma estrutura bem ordenada semelhante à da grafite, sobretudo quando o depósito original é constituído por alcatrões (56). Não é de excluir também a possibilidade de crescimento dos depósitos por reacções heterogêneas entre os precursores referidos e o material entretanto já depositado sobre a superfície, de acordo com Tesner (96).

Se o mecanismo enunciado em traços gerais é correcto, então é uma *verdade de La Palice* que os intermediários envolvidos na formação de alcatrões e carbono na fase gasosa são os mesmos que conduzem ao carbono de superfície.

Visto que os depósitos obtidos podem ter origem em substâncias variadas, as suas propriedades e natureza diferem, dependendo, em última análise, dos factores que condicionam a importância relativa dos diversos intermediários como, por exemplo, o tipo de alimentação, a temperatura e a pressão, a razão área/volume do reactor, o material da sua superfície e a concentração dos hidrocarbonetos (91,94,112).

Saliente-se ainda que se podem formar resíduos semelhantes a temperaturas relativamente baixas como, por exemplo, na hidrogenação em fase líquida de óleos pesados e no transporte de óleos (56,113,114). Na verdade, as substâncias olefinicas e aromáticas sofrem reacções de polimerização seguidas de desidrogenações e rearranjos levando ao aparecimento de compostos de elevado peso molecular e baixa solubilidade, particularmente em zonas estagnantes, o que provoca a sua precipitação sobre as superfícies. Posteriormente, é possível que ocorram reacções sólido-líquido de polimerização de radicais livres e, consequentemente, o depósito crescerá embora a velocidades usualmente pequenas.

#### 1.4.2 - Estratégias para minimização da deposição de coque não catalítico

É do máximo interesse definir estratégias que, em condições normais de operação, diminuam a importância da coqueificação. Todas elas se baseiam na minimização da formação de coque ou na maximização da gasificação deste e dos seus precursores.

Uma vez que o coque não catalítico resulta de uma série de reacções de radicais livres e sendo estas especialmente favorecidas pelas altas pressões e temperaturas (115), é essencial manter estas variáveis tão baixas quanto possível.

Outra forma evidente de impedir o desenvolvimento daquelas reacções é diminuir o volume livre nos reactores, pré-aquecedores, tubagens, etc., o que infelizmente pode conduzir a valores de queda de pressão inaceitáveis. Por outro lado, deve-se trabalhar em condições de tempos de residência muito pequenos, já que a produção de alcatrões e carbono na fase gasosa apresenta habitualmente um período de indução bem definido (56,100,116,136-138) como se vê na Figura 1.5 e, operando a tempos de residência inferiores, consegue-se minimizar a formação de coque.

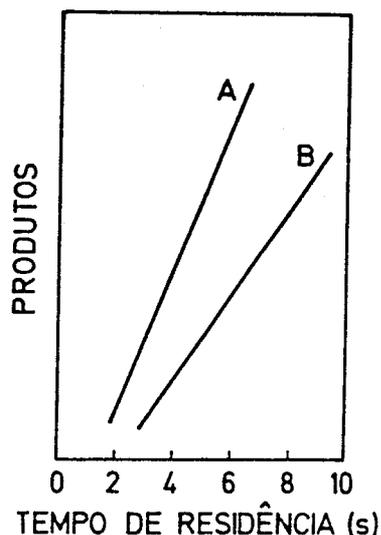


Figura 1.5 - Formação de alcatrões (A) e carbono de fase gasosa (B) em função do tempo de residência na pirólise do propano (56).

Há também vantagens significativas em usar diluentes inertes como o azoto ou reactivos como o hidrogénio e o vapor de água. Este último é largamente empregue com o objectivo que se está a analisar, por exemplo, nos processos de *steam cracking*. Foi também desenvolvida a técnica da hidrogenopirólise (117) sendo a presença do hidrogénio determinante na inibição da coqueificação, mas não foi ainda possível usá-la à escala industrial devido a problemas associados com a alta pressão exigida e a estabilidade da operação (86). O hidrogénio e o vapor de água actuam quer gasificando o coque e os precursores quer funcionando como *caçadores* de radicais livres impedindo, pelo menos em parte, a formação das macromoléculas que a ele conduzem (56).

A introdução de outros gases (HCl, HBr, NO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, compostos sulfurados) pode também provocar a finalização dos processos de crescimento dos radicais livres não permitindo, portanto, a criação de moléculas de grandes dimensões (15,118,119). Contudo, a sua interferência nas reacções principais tem muitas vezes efeitos negativos, o que faz com que se usem na prática ape

nas em algumas circunstâncias.

Como já se referiu, a natureza das superfícies tem acção importante mesmo na formação de coque não catalítico, podendo promover espécies na fase gasosa que favorecem o seu aparecimento. Assim, há todo o interesse em revesti-las com substâncias inertes como a sílica (120) e a alumina (101,121,122, 125), embora isto seja muito mais pertinente na formação do coque catalítico. No entanto, a Figura 1.6 (125) mostra claramente que a aluminização provoca também uma diminuição significativa da velocidade de coqueificação no período em que esta é constante, que corresponde à deposição não catalisada como já foi salientado na secção 1.3.

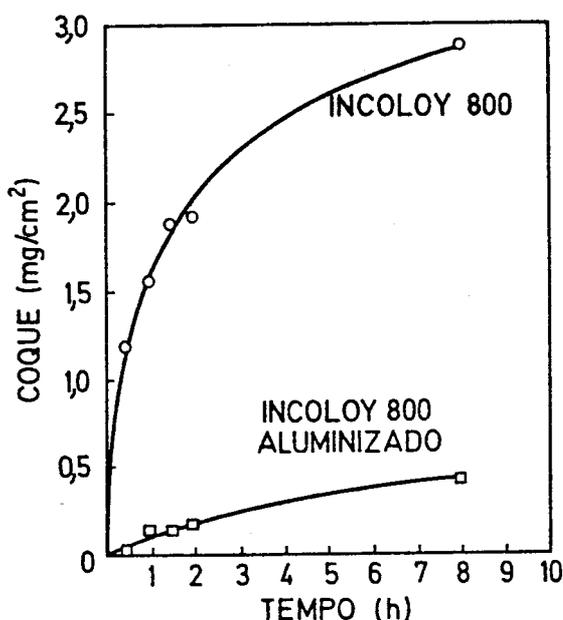


Figura 1.6 - Deposição de coque em função do tempo (10% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a 800 °C)(125)

Com a mesma finalidade, tem sido estudada a influência na deposição da adição às alimentações e do pré-tratamento das superfícies com compostos sulfurados (105,111,119,126-133) e da sua oxidação ou redução prévias (104-108, 110,111,126,132,134). Apesar de grande parte destes estudos interpretarem os efeitos em termos da modificação da actividade catalítica dos metais para a coqueificação, sem dúvida que aqueles procedimentos têm alguma relação com a formação de coque não catalítico. Por exemplo, na Figura 1.7 (130) vê-se que há uma diminuição importante nas velocidades finais de coqueificação (associadas à formação de coque não catalítico) quando a mistura alimentada contém tiofeno, sendo o efeito cada vez maior à medida que aumenta o teor nesse composto sulfurado. Esta observação foi explicada, entre outras causas, pela passivação da superfície resultante da formação de sulfuretos metálicos.

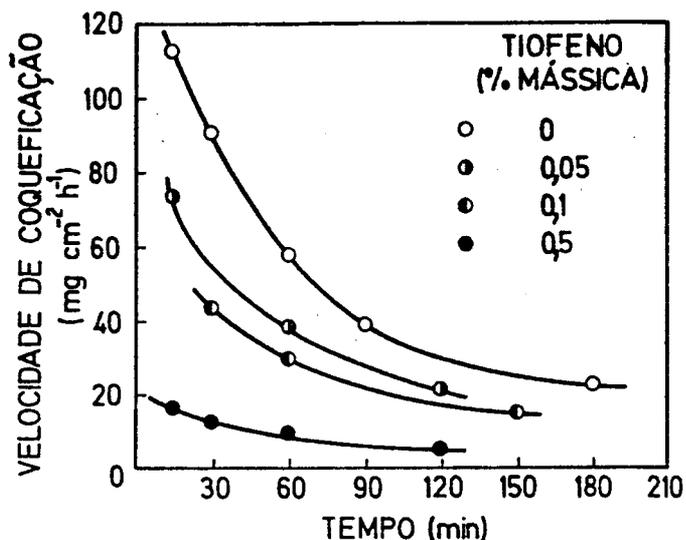


Figura 1.7 - Velocidades de formação de coque num reactor de aço inoxidável durante a pirólise de uma fracção desaromatizada do *reforming* catalítico de nafta com diferentes conteúdos em tiofeno (130)

A estrutura das superfícies desempenha em muitos casos um papel de relevo na formação de carbono de superfície, supondo-se que a existência de rugosidade promove a nucleação e as reacções de condensação necessárias ao desenvolvimento dos depósitos (37).

Por sua vez, a finalização das reacções em cadeia de radicais livres pode ocorrer nas superfícies (96,115,135) e, se isto acontece antes que eles atinjam um grande tamanho, a coqueificação será reduzida. É com base neste facto que se procura aumentar a razão área/volume sempre que a superfície não apresenta actividade catalítica.

Finalmente, a purificação das alimentações é, sempre que possível, um processo válido de minimizar a formação de coque. Cite-se como exemplo a desaromatização do gasóleo atmosférico e do gasóleo de vácuo usados na produção de olefinas por *steam cracking* (86). Ela é conseguida por separação física (extracção por solventes) ou por tratamentos hidrogenocatalíticos.

### 1.5 - COQUE CATALÍTICO

Sendo os processos catalíticos conduzidos habitualmente a temperaturas relativamente baixas não há condições para que a ocorrência de radicais livres seja apreciável e daqui se infere que, no contexto da desactivação de ca

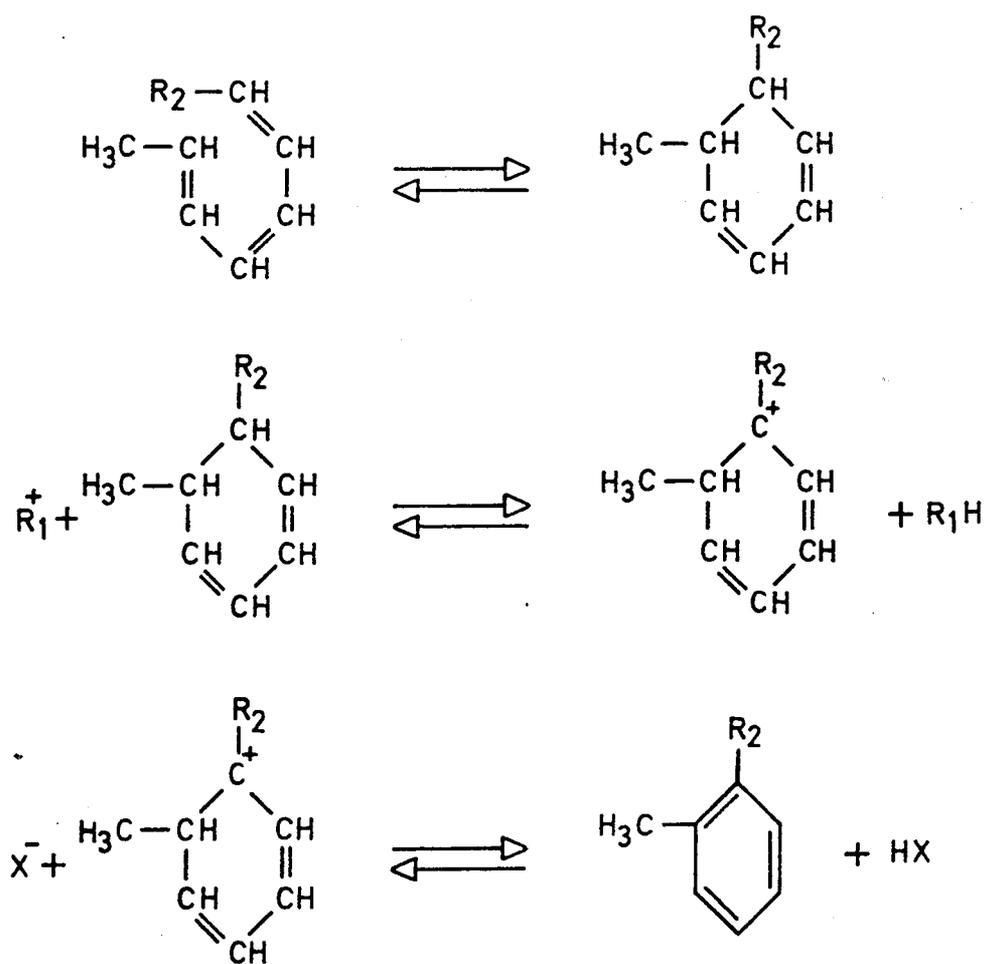
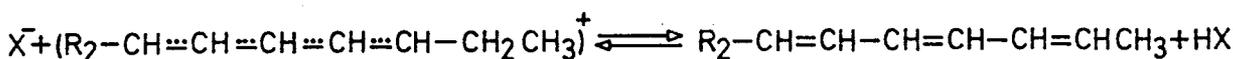
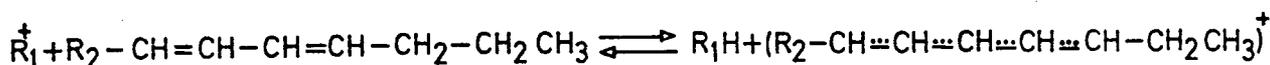
talisadores, a formação catalisada de coque é mais importante do que a coqueificação não catalítica.

O coque catalítico pode aparecer (por mecanismos diferentes) nos catalisadores ácidos (óxidos e sulfuretos) e nos metais.

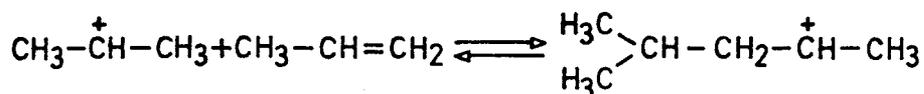
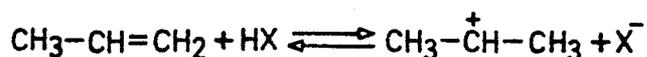
### 1.5.1 - Formação de coque em catalisadores ácidos

A coqueificação nestes sistemas resulta de reacções que envolvem como intermediários iões carbônio formados na superfície dos catalisadores em centros ácidos de Brønsted ou de Lewis.

Os catalisadores com estas características promovem reacções de desidrogenação e ciclização que levam à formação de compostos aromáticos, por exemplo pela sequência (114):

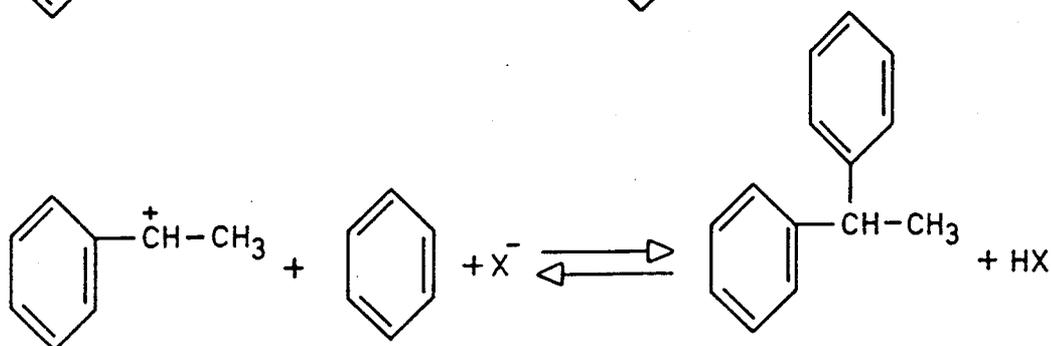
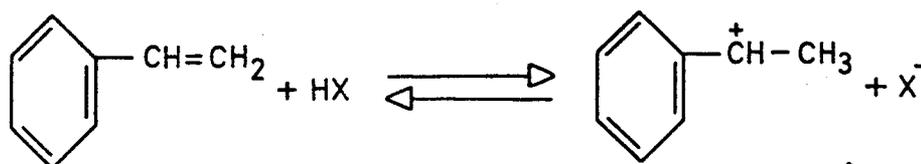


O coque resulta de reacções de polimerização de iões carbônio produzindo-se espécies de elevado peso molecular. Exemplificando (15,35):



etc.

ou ainda:



Posteriormente, estes produtos podem sofrer reacções de isomerização e desidrogenação aumentando a relação atômica C/H que, no caso dos catalisadores usados nos processos de *cracking*, atinge valores entre aproximadamente 0,5 e 3 (17) dependendo da alimentação, da temperatura, do tempo de reacção e da natureza do catalisador.

Os depósitos formados pelo mecanismo em discussão contêm anéis aromáticos mono e policíclicos ligados por fragmentos alifáticos e alicíclicos (17, 140,142).

Além dos já referidos catalisadores de *cracking* (aluminossilicatos amorfos ou cristalinos (zeólitos)), também outros são susceptíveis de sofrer coqueificação por catálise ácida. Exemplos importantes são os usados nos processos de hidrogenodessulfuração (óxidos de Mo (ou W) e Co (ou Ni) suportados em alumina) (114,141) e no *reforming* catalítico (Pt, sô ou acompanhada de outros metais como o Re e o Ir, com um suporte de alumina tratada com HCl) (80,114). Neste último caso, os catalisadores são bifuncionais promovendo o metal reacções de hidrogenação e desidrogenação e a alumina acidificada reacções de isomerização. Há a possibilidade de deposição de coque nos dois tipos de centros activos, sendo a sua formação no suporte resultante de reacções catalisadas

pelos centros activos ácidos, provavelmente a partir de espécies desidrogenadas desenvolvidas à superfície das cristalites metálicas e que são transportadas para eles por difusão na fase gasosa ou migração superficial (143). Estudos recentes de oxidação a temperatura programada de catalisadores de *reforming* coqueificados mostraram a existência de dois picos que foram associados ao carbono depositado no metal (correspondente à temperatura menor) e no óxido (144-148), tendo, portanto, este último uma reactividade menor para a gasificação.

Vários factores determinam a velocidade de coqueificação dos óxidos e sulfuretos ácidos. Um deles é o tamanho molecular e a estrutura dos compostos alimentados, podendo-se afirmar, *exceptis excipiendis*, que a deposição de coque é favorecida por alimentações aromáticas e olefínicas relativamente às naftênicas e parafínicas e por substâncias com elevado peso molecular (114, 149).

Contudo, dado o mecanismo de formação de coque, é muito mais marcante a sua dependência relativamente à basicidade dos hidrocarbonetos reagentes (150), à acidez dos catalisadores (151-153) e à densidade dos centros activos ácidos (15). Normalmente não é possível minimizar a desactivação por controlo da acidez já que grande parte das reacções desejadas são também catalisadas por via ácida, mas parece possível limitar a coqueificação actuando na distribuição dos centros activos sem influenciar significativamente as reacções principais pois as que conduzem ao coque requerem muitas vezes a proximidade de vários grupos ácidos à superfície (15).

É de assinalar ainda a importância que assume a estrutura porosa dos catalisadores. Efectivamente, com a utilização de alguns tipos de zeólitos em processos de *cracking* (p. ex. o ZSM-5) consegue-se diminuir a deposição aparentemente em consequência de impedimentos estereoquímicos que impossibilitam a entrada na sua estrutura das grandes moléculas responsáveis pelo desenvolvimento do coque (154-156).

### 1.5.2 - Deposição de carbono em metais

Os catalisadores metálicos são largamente utilizados na indústria (*steam reforming*, metanação, síntese de Fischer-Tropsch, *reforming* catalítico e em vários processos de hidrogenação ou desidrogenação). Assim, não é de estranhar a grande quantidade de trabalho que tem vindo a ser feito sobretudo durante as duas últimas décadas na investigação da coqueificação catalisada pelos metais, particularmente no caso do níquel (48). Este elemento constituinte das ligas de alta temperatura (ver secção 1.3) e componente activo de muitos catalisadores usados no processamento de hidrocarbonetos é um dos me-

tais que manifesta maior actividade catalítica para a formação de carbono.

#### 1.5.2.1 - Identificação do carbono depositado em metais

A microestrutura e a morfologia dos depósitos de carbono nos metais são extremamente diversificadas dependendo principalmente da temperatura e das naturezas do substrato e da espécie carbonada que lhes dá origem (111,121,124, 157-160). Contudo, eles podem ser classificados em três grandes grupos: grafite laminar, carbono não orientado ou policristalino e carbono filamentar.

A grafite laminar apresenta uma estrutura muito semelhante à da grafite ideal e pode resultar da formação e posterior decomposição de carbonetos metálicos metastáveis ou da dissolução de carbono no metal a temperaturas relativamente elevadas seguida de precipitação durante o arrefecimento. Este segundo mecanismo é favorecido em várias publicações (161-166,186), mas é provável a existência de carbonetos intermediários envolvidos no processo (167,168, 182).

O carbono não orientado é constituído por pequenas cristalites que carecem de orientação relativamente ao substrato e é produzido sob condições que favorecem uma elevada sobressaturação de carbono no metal (165). Aparece usualmente associado à grafite laminar e as duas formas parecem ser transformáveis uma na outra. De facto, ao aumentar a temperatura e ao diminuir a pressão do reagente carbonado podem obter-se filmes grafíticos contínuos ou *ilhas* de grafite a partir de carbono não orientado (49).

Os filamentos de carbono podem ser produzidos em metais de transição (Fe, Co, Ni) a partir de gases contendo carbono como os hidrocarbonetos e o monóxido de carbono. São usualmente longos e finos (tipicamente, até 10  $\mu\text{m}$  de comprimento e 0,5  $\mu\text{m}$  de diâmetro) e assumem formas variadas (direitos, retorcidos, helicoidais, *octópodes*, etc.) (14,73,169-171). Muitas vezes apresentam um canal coaxial aparentemente oco (14,171) e uma partícula de metal ou de carboneto metálico na extremidade (68,71,78,162,171-178), embora já se tenha verificado o aparecimento de pequenas cristalites metálicas ao longo dos filamentos (170,179) provavelmente resultantes da desintegração de entidades de maiores dimensões. O diâmetro de cada filamento é muito semelhante ao da partícula presente na sua extremidade (71,173,180), mas já se observaram valores superiores (181) e inferiores (73). Outra característica importante foi evidenciada a partir de experiências de oxidação que mostraram a existência nos filamentos de uma região interior facilmente gasificável rodeada por uma fina película de carbono mais resistente à oxidação (14,173,181).

Talvez que o modo mais interessante de caracterizar a natureza dos depósitos de carbono obtidos em metais seja pela técnica da gasificação a tempe

ratura programada desenvolvida por McCarty, Wise e colaboradores (183-185) que se baseia no facto deles apresentarem vários estados de reactividade para as reacções com os agentes gasificantes ( $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ) identificados pelas temperaturas,  $T_p$ , a que ocorrem os máximos da velocidade de formação dos produtos respectivos (Figura 1.8).

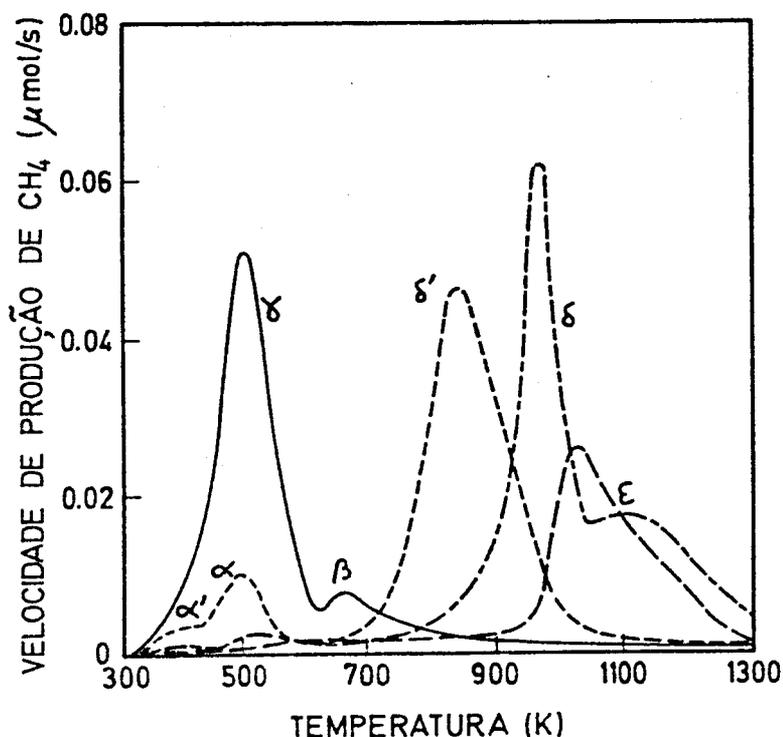


Figura 1.8 - Gasificação a temperatura programada com hidrogênio do carbono depositado em  $Ni/Al_2O_3$  por exposição em etileno a 573 K (—), 773 K (---), 1073 K (— —) e 1273 K (— —) (185)

Aumentando a temperatura de deposição produzem-se estados de carbono com  $T_p$  mais elevados e, portanto, de menor reactividade.

Os referidos autores encontraram sete tipos diferentes de carbono descritos na Tabela 1.5 (185).

Os estados  $\alpha$  e  $\alpha'$  foram identificados como correspondendo a átomos de carbono quimisorvidos. São muito reactivos para a hidrogenação e pensa-se que são intermediários na reacção de metanação e na síntese de Fischer-Tropsch (183, 187-200) bem como na formação dos outros tipos de carbono catalítico (13,14,16, 183-185, 201-203).

Tabela 1.5 - Tipos de carbono nos depósitos obtidos a partir de etileno em Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determinados por gasificação com H<sub>2</sub> a temperatura programada (0,9 K/s) (185)

Tipo	Identificação	T <sub>p</sub> (K)	Temperatura de deposição (K)
α'	Carbono quimisorvido	410±15	573-1073
α	Carbono quimisorvido	480±25	573-1073
γ	Carboneto de níquel	550	573
β	Carbono polimérico	660±30	573-773
δ'	Carbono filamental	875±20	773-873
δ	Carbono encapsulante	960±15	873-1273
ε	Carbono grafítico	1120±20	873-1273

O carbono β tem sido associado aos filmes de carbono polimérico encontrados em catalisadores de *steam reforming* (30,76,204) e que contêm quantidades apreciáveis de hidrogênio, sendo contudo a sua morfologia um tanto incerta (16).

Por observação em microscópio electrónico, provou-se que as formas δ e δ' equivaliam ao carbono filamental cuja morfologia já foi descrita anteriormente. McCarty et al. (185) supõem que o estado δ' está relacionado com o carbono existente na parte interior dos filamentos enquanto que o carbono δ é a camada externa (menos reactiva) dos mesmos (14) podendo também corresponder ao carbono encapsulante (205). O exame da Figura 1.8 e da Tabela 1.5 permite concluir que o carbono δ é favorecido relativamente ao δ' por aumento da temperatura de deposição.

Finalmente, o estado menos reactivo presente às mais elevadas temperaturas de deposição e designado carbono ε é de natureza incerta, mas julga-se que inclui os filmes de carbono altamente grafitado referidos atrás e que se formam, como se viu, por um mecanismo de dissolução/precipitação ou por decomposição de carbonetos metálicos metastáveis.

A espécie gasificante mais usada neste tipo de experiências é o hidrogênio já que, sendo a menos reactiva, é a mais sensível, permitindo detectar tipos de carbono com pequenas diferenças de reactividade. Contudo, isto faz com que sejam necessárias temperaturas bastante altas para gasificar as formas menos reactivas de carbono (carbono grafítico) o que pode causar transformações estruturais nos catalisadores e modificações na reactividade dos depósitos le-

vando a erros na interpretação dos resultados. Por outro lado, às temperaturas elevadas, a produção de  $\text{CH}_4$  é limitada pelo equilíbrio podendo não ser possível quantificar completamente o carbono  $\epsilon$ , uma vez que a decomposição de  $\text{CH}_4$  é termodinamicamente favorecida relativamente à gasificação do carbono com  $\text{H}_2$ . De forma a evitar estes inconvenientes pode-se utilizar  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{O}_2$  sendo todo o carbono gasificado a temperaturas mais baixas, mas em contrapartida a resolução entre os vários estados de carbono é inferior, principalmente no caso do oxigênio, e há que ter em conta a possibilidade de oxidação dos metais, o que vai alterar a sua actividade catalítica para a gasificação do carbono.

Além desta técnica ser importante no estudo do mecanismo de reacções como a metanação (183,184,206), trabalhos recentes ilustram as suas potencialidades no esclarecimento das causas da coqueificação de catalisadores e na orientação de eventuais operações de regeneração (144-148,182,203,207-213).

Por exemplo, nos catalisadores bifuncionais de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  usados no *reforming*, pode haver deposição no metal e no suporte. Na verdade, a oxidação a temperatura programada mostrou, como já se referiu antes a propósito da coqueificação por catálise ácida, a existência de dois picos sendo o mais reactivo associado ao carbono depositado no metal (144-148).

Deken et al. (182) estudaram um catalisador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  coqueificado por gasificação a temperatura programada ao ar. Verificou-se que o carbono mais reactivo oxidava a temperaturas inferiores a 430 °C e foi identificado como correspondendo ao carbono existente à superfície do níquel. O restante, consumido lentamente entre 620 °C e 720 °C, considerou-se ser carbono existente no seio das cristalites de níquel, provavelmente dissolvido ou como carboneto de níquel.

A reactividade das espécies carbonadas depositadas num catalisador de  $\text{Fe}/\text{ZnO}$  a partir de  $\text{CO}$  e gás de síntese foi investigada por Kieffer e van der Baan (212) por reacção a temperatura programada com hidrogênio, tendo-se observado três tipos de carbono semelhantes aos estados  $\alpha$ ,  $\alpha'$  e  $\beta$  detectados no níquel.

#### 1.5.2.2 - Mecanismos de formação de carbono catalítico em metais

O mecanismo de coqueificação depende principalmente da capacidade que o carbono tem ou não de se dissolver em quantidades significativas no metal (40). Apenas existe essa possibilidade no Ni, Fe e Co e, em consequência, são nestes casos se poderá formar carbono filamentar.

Vejamos em primeiro lugar os traços comuns a todos os metais no que se refere à formação de carbono. O processo envolve a adsorção de gases carbonados à superfície do metal produzindo-se átomos de carbono ( $\text{C}_\alpha$ ) e/ou intermediários desidrogenados adsorvidos (16,40,48,56,76). Estas espécies podem gasificar

obtendo-se produtos na fase gasosa, reagir para produzir carbonetos metálicos ou migrar à superfície até locais propícios à nucleação e polimerizar formando-se  $C\beta$  (carbono amorfo e menos reactivo). Estes depósitos, em determinadas circunstâncias (p.ex. altas temperaturas), sofrem desidrogenações e reorganizam-se conduzindo ao aparecimento de carbono grafítico. Refira-se ainda que a formação de carbono polimérico e carbono grafítico leva ao bloqueamento dos centros activos metálicos e subsequente desactivação.

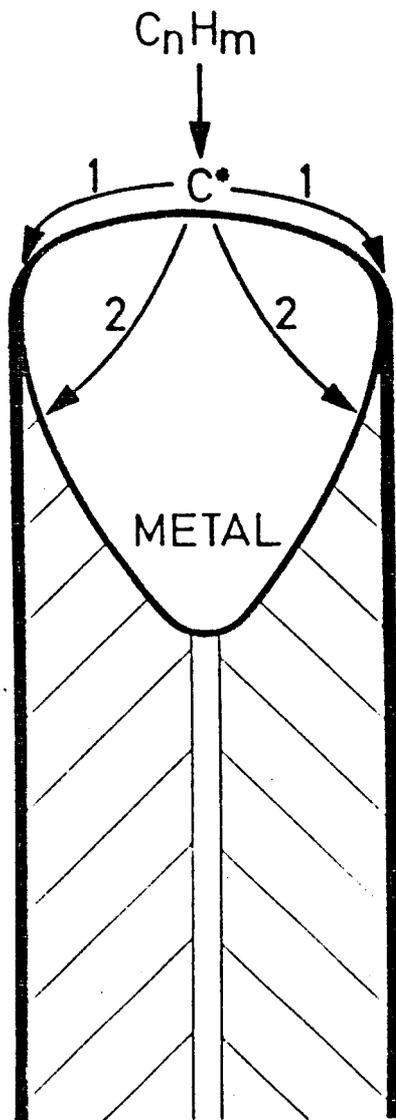
O mecanismo de formação do carbono filamentar foi originalmente proposto para o níquel por Lobo et al. (214,215) e Baker et al. (172). Os átomos de carbono quimisorvidos à superfície do metal, com origem em hidrocarbonetos ou monóxido de carbono, dissolvem e difundem no seio do mesmo, precipitando em centros favoráveis ao crescimento tais como as fronteiras de grão. Desta forma, pequenas cristalites metálicas são arrancadas da superfície e transportadas no topo dos filamentos em crescimento, mantendo-se as velocidades de deposição constantes enquanto a superfície activa permanecer acessível aos gases. O esquema da Figura 1.9 mostra também a possibilidade de ocorrer difusão superficial de carbono que vai formar a *pele* dos filamentos e que pode encapsular completamente as partículas metálicas provocando a sua desactivação e terminando o desenvolvimento daqueles.

As proporções relativas entre as diferentes formas de carbono obtidas nos depósitos dependerão do balanço entre a dissolução do carbono, os processos que conduzem à encapsulação da superfície e as reacções de gasificação.

Nos seus aspectos principais, nomeadamente no que respeita à consideração de uma etapa de difusão de carbono no seio do metal como essencial ao processo, o mecanismo acabado de descrever é aceite *mutatis mutandis* por diferentes autores em sistemas diversos (173,176,177,209,216-220).

Uma alternativa foi proposta por Baird et al. (221) considerando a adsorção e dissociação parcial de hidrocarbonetos à superfície, a formação e difusão superficial de complexos de carbono mais ou menos desidrogenados seguida da coalescência entre eles e de reacções de desidrogenação constituindo-se o filamento de carbono. Este mecanismo foi traduzido de forma esquemática por Oberlin et al. (222) (Figura 1.10).

Embora a difusão de átomos de carbono à superfície do níquel seja desprezável (223), há a possibilidade de espécies parcialmente hidrogenadas migrarem dessa maneira, pelo que não é possível rejeitar este modelo nessa base. De qualquer forma, ele parece limitado à explicação do crescimento dos filamentos de carbono grafítico (224) que se formam a temperaturas elevadas e que consistem de um invólucro de carbono altamente cristalino rodeando uma região central oca contendo a partícula metálica (225-227), sendo portanto estrutu-



- 1 - Difusão superficial  
2 - Dissolução e difusão no metal

Figura 1.9 - Esquema ilustrativo do crescimento dos filamentos de carbono segundo Lobo (214) e Baker (172)

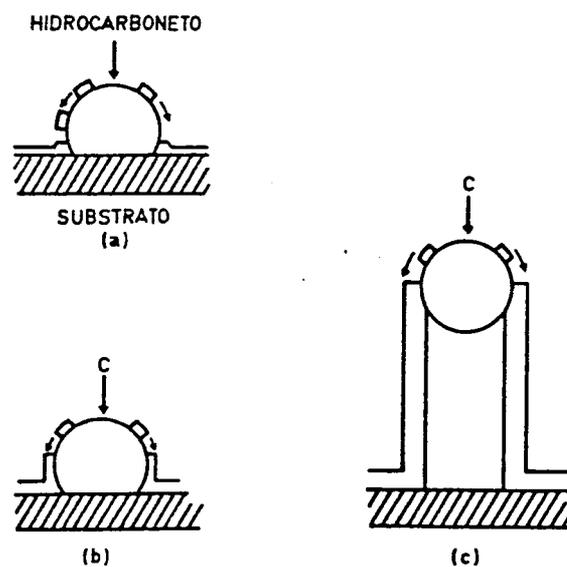


Figura 1.10 - Esquema do crescimento dos filamentos (mecanismo de Baird) (222)

ralmente diferentes dos que se irão encontrar no contexto deste trabalho.

Hã várias provas de que o carbono difunde efectivamente através dos metais. Serã importante referir o já citado trabalho de Deken et al. (182) e as bem concebidas experiências de deposição a partir de  $C_2H_2$  realizadas por Bernardo e Lobo (228) sobre folhas monocristalinas de níquel. Estes investigadores, após terem revestido uma das faces da folha com carbono amorfo, sujeitaram-na às condições de reacção e verificaram que o depósito se tinha desenvolvido precisamente nessa face. A explicação óbvia é que os átomos de carbono formados na face limpa por decomposição do hidrocarboneto difundem através do cristal precipitando na face oposta.

Um dos aspectos mais controversos no que diz respeito ao mecanismo aceite para a formação do carbono filamentar é a natureza da força directriz que promove a difusão do carbono no metal.

Baker pensa que a sua causa é um gradiente de temperatura estabelecido pela decomposição exotérmica do CO e dos hidrocarbonetos (14,172). De facto, este autor não observou o aparecimento de carbono filamentar no níquel em presença de metano (163), para o qual a reacção de decomposição é endotérmica. A propósito do trabalho de Rostrup-Nielsen (71) que mostrou que os filamentos obtidos no níquel a partir de CO e  $CH_4$  eram idênticos, Baker (14) argumentou que eles resultavam, no segundo caso, da decomposição exotérmica de etile no existente como impureza. Por outro lado, a formação de intermediários na fase gasosa foi considerada a causa do crescimento de filamentos nas reacções do propano em níquel (181) e do etano em presença de ferro e óxidos de ferro (229). Noutro estudo, Baker et al. (230) demonstraram que o rendimento da produção de carbono filamentar catalisada pelo cobalto era proporcional à exotermicidade das reacções de decomposição dos vários hidrocarbonetos utilizados nas experiências, o que quer dizer que o número de filamentos e a sua velocidade de crescimento é função directa do gradiente térmico imposto nas cristallites metálicas. Recentemente, Yang e Yang proporcionaram um importante auxílio à hipótese em discussão ao investigarem a deposição sobre filmes de  $MoS_2$  (231) e Ni (232) a partir de hidrocarbonetos de decomposição exotérmica (benzeno, tolueno) e endotérmica (metano, n-hexano) tendo-se verificado a formação de carbono apenas na face exposta aos gases no último caso e na face oposta no primeiro, o que parece levar a concluir que a difusão é provocada por um gradiente de temperatura.

Todavia, é inequívoca a formação de depósitos de carbono filamentar a partir de hidrocarbonetos por reacções endotérmicas a temperaturas suficientemente baixas para que não haja produção de intermediários na fase gasosa. É o caso das experiências relatadas por Lobo et al. (215) em que se usaram, entre

outras, olefinas com calores de decomposição positivos (1-buteno, cis-2-buteno) como foi apontado por Figueiredo (139). Assim, a ocorrência de um gradiente de temperatura não deve ser uma característica essencial do processo. Além disso, provou-se não haver diferenças de temperatura significativas (menores do que 0,1 K) entre as partículas metálicas e o seu suporte em consequência de reacções catalisadas pelo metal (233). Portanto, a hipótese da existência de um gradiente de temperatura suficientemente grande para proporcionar a difusão do carbono nos metais não é consistente com este resultado.

Uma possibilidade alternativa é a consideração de um gradiente isotérmico de concentração (218). Na verdade, Wada et al. (234) salientaram que a actividade do carbono na fase gasosa podia ser muito superior à unidade e, conseqüentemente, é de esperar que haja sobressaturação em carbono na superfície do metal em contacto com o gás e a concentração correspondente será maior do que a existente na interface metal/carbono. Esta diferença estabelece a força directriz necessária para a difusão do carbono através das partículas metálicas. De acordo com isto, Audier e Coulon (235) mostraram que as velocidades de deposição a várias temperaturas numa liga de Fe e Ni a partir de misturas CO/CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> dependiam da actividade do carbono na fase gasosa e não da natureza desta.

Muito recentemente, a constatação por análise termomagnética e por hidrogenação a temperatura programada do envolvimento de carbonetos metastáveis na formação de carbono filamental em níquel e ferro (208), levou a supor que os filamentos cresciam devido à decomposição contínua desses intermediários e que o transporte através das partículas podia ser explicado considerando que eles teriam um maior conteúdo em carbono na interface metal/gás do que na interface metal/carbono (209). O carácter subestequiométrico dos carbonetos intermediários facilita o aparecimento desse gradiente de concentração.

O papel desempenhado pelos carbonetos na formação de carbono filamental tem sido salientado por outros autores (157,169,176-178,180,219,236,237), principalmente no caso do ferro já que a sua presença é favorecida do ponto de vista termodinâmico (238,239).

Cooper e Trimm (219) estudaram a coqueificação de folhas de ferro a partir de propileno e admitem que a adsorção do hidrocarboneto e as reacções de superfície que se seguem dão origem a fragmentos monocarbonados capazes de migrarem superficialmente até centros de nucleação onde são estabilizados pela formação de carbonetos de ferro. Estes autores consideram que o passo controlante a temperaturas inferiores a cerca de 600 °C é a difusão do carbono do Fe<sub>3</sub>C através do ferro  $\alpha$ . À medida que a concentração de carbonetos à superfí

cie aumenta, a sua pequena actividade catalítica para o desenvolvimento do carbono filamental (229,240) faz com que aumente também a encapsulação com a diminuição gradual da velocidade global de formação do depósito.

Sacco e colaboradores (176,236) analisaram a formação de carbono filamental em ferro em presença de várias misturas gasosas de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O tendo observado que ela só ocorria nas condições em que a formação de cementite, Fe<sub>3</sub>C, era termodinamicamente possível (a sua presença nas condições experimentais foi confirmada por difracção de raios-X e por difracção electrónica), o que levou a concluir que o carboneto referido seria necessário, pelo menos inicialmente, para que houvesse crescimento dos filamentos e, portanto, que a sua actividade catalítica neste contexto era superior à do ferro  $\alpha$ . Esta conclusão está em contradição com os resultados de Baker et al. (229,240), o que pode ser explicado segundo Sacco et al. (176) pelo diferente comportamento do Fe<sub>3</sub>C na decomposição do acetileno e do CO ou pela necessidade da existência de uma interface Fe<sub>3</sub>C/Fe de forma a proporcionar uma diferença de solubilidades e, conseqüentemente, a difusão do carbono. Entretanto, na opinião de Geus e colaboradores (208), o processo não deve ser referido como catalítico mas sim como uma reacção heterogênea, visto que acreditam que o papel do carboneto é o de um intermediário que se decompõe nos seus elementos constituintes. Além disso, estes mesmos autores propuseram os carbonetos hexagonais  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C e  $\epsilon'$ -Fe<sub>2,2</sub>C como intermediários e não a cementite que afirmam ser estável às temperaturas a que os filamentos se formaram nas suas investigações (209).

O mecanismo proposto por Sacco et al. (176) está esquematizado na Figura 1.11 e considera que uma das funções do carboneto é modificar a estrutura da superfície de modo a criar uma área maior.

A adsorção dos gases carbonados (neste caso misturas de CO e H<sub>2</sub>) produz átomos de carbono à superfície (a) que difundem (b) começando a cementite a precipitar em áreas energeticamente favoráveis tais como as fronteiras de grão (c). A continuação deste processo introduz tensões que causam a ruptura da superfície (d) formando-se protuberâncias rugosas donde crescem os filamentos (e). Considera-se que este crescimento se dá pela difusão do carbono através do metal, de acordo com o mecanismo já descrito anteriormente.

Não pode também passar sem citação o recente artigo de Stewart et al. (177) que se refere à deposição de carbono em folhas de ferro por decomposição de misturas de acetona e dióxido de carbono. Em presença destes compostos é possível a formação de óxidos de ferro e a observação de que apenas apareciam quantidades importantes de carbono filamental às temperaturas para as quais o óxido estável era o FeO, isto é, acima dos 550 °C, conduziu à formu-

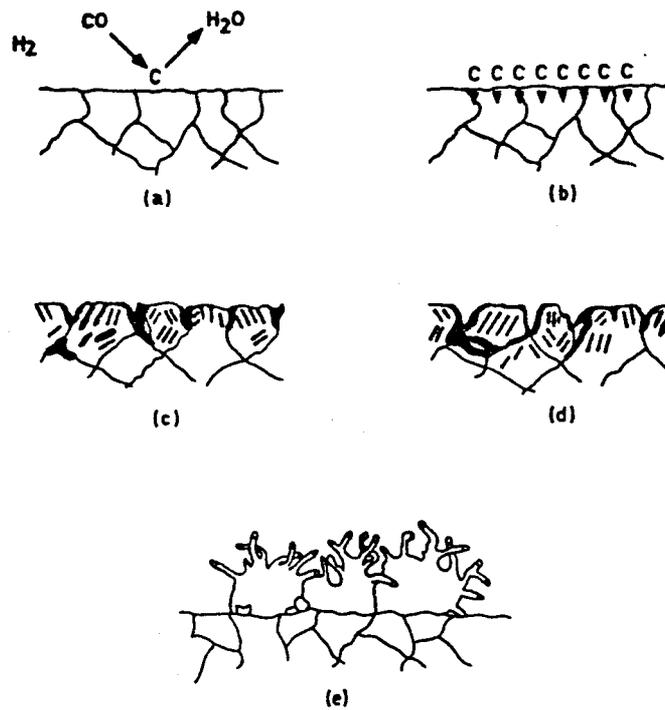


Figura 1.11 - Mecanismo da iniciação do desenvolvimento do carbono filamen-  
tar em ferro  $\alpha$  (176)

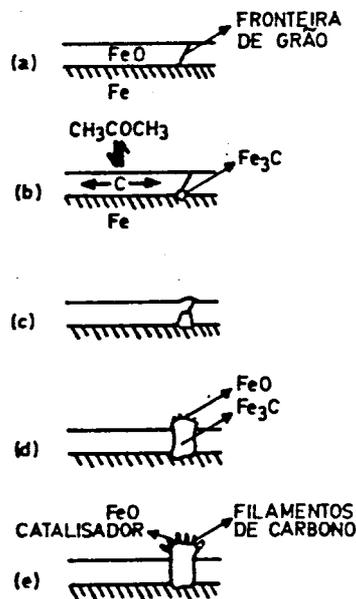


Figura 1.12 - Mecanismo proposto para a formação de carbono filamen-  
tar em folhas de ferro a partir de misturas de dióxido de carbono e  
acetona (177)

lação do mecanismo representado na Figura 1.12.

No início, forma-se um filme de  $\text{FeO}$  à superfície do ferro (a) que incorpora átomos de carbono. Ele continua a crescer até atingir uma espessura limite enquanto que o carbono produz cémentite preferencialmente nas fronteiras de grão (b). O desenvolvimento desta fase (c) origina a fractura da camada de óxido original disseminando-o em pequenas partículas ligadas ao carbono e isoladas do substrato de ferro (d). Finalmente, o carbono dissolvido precipita na interface  $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{C}$  e os filamentos crescem segundo o mecanismo usual (e).

Se o óxido é responsável pela decomposição catalítica da acetona, então o aumento de área superficial provocado pela ruptura levará ao aumento da velocidade de reacção, como foi observado experimentalmente.

A maior actividade catalítica do  $\text{FeO}$  relativamente ao  $\text{Fe}$  para a formação de filamentos a partir de hidrocarbonetos (acetileno e etano) foi detectada por Baker e colaboradores (229,240). O facto foi atribuído à existência de lacunas (posições atômicas não ocupadas) nos cristais do óxido. Estes defeitos proporcionam um caminho para a difusão de catiões até à interface gás/sólido, resultando à superfície uma estrutura esponjosa rica em ferro. Portanto, o papel do  $\text{FeO}$  é o de um precursor de um catalisador de  $\text{Fe}$  de área elevada formado *in situ*. Interpretação semelhante tinha sido avançada anteriormente para explicar a decomposição do  $\text{CO}$  na presença de cristais de  $\text{Fe}$  e  $\text{Si-Fe}$  catalisada por uma película de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formada devido a impurezas na fase gasosa (169).

De acordo com isto, Cooper e Trimm (241) verificaram que, na deposição em ferro por intervenção do propileno, o grau de redução da superfície tinha um efeito importante na morfologia e nas velocidades de formação de carbono (maiores velocidades no início para as amostras não reduzidas).

As mencionadas investigações de Baker e colaboradores (229,240) põem em evidência a importância da fragmentação das superfícies metálicas na produção de carbono filamentar. Na realidade, em diferentes sistemas (71,173,175, 242), notou-se que a velocidade de crescimento dos filamentos era inversamente proporcional ao tamanho das cristalites associadas, o que está de acordo com um mecanismo controlado pela difusão do carbono.

Quando o catalisador é uma folha metálica ou contém partículas metálicas de grandes dimensões, a fragmentação deve ter origem no próprio processo de formação de carbono, mas o mecanismo é complexo e está longe de ser completamente explicado. Por exemplo, Audier (243) sugeriu um modelo que faz intervir a recristalização de uma solução metal/carbono sobressaturada em carbono.

Julga-se que o tratamento das superfícies de folhas policristalinas com hidrogénio e sua conseqüente dissolução nos metais pode provocar o enfraquecimento das fronteiras de grão (244-246) facilitando a posterior separação das cristalites (247) e promovendo a deposição. Com catalisadores suportados este efeito não foi observado (248) uma vez que as partículas já estão dispersas no suporte.

Outra possibilidade de fomentar a criação de partículas metálicas susceptíveis de desenvolver filamentos de carbono é modificar a estrutura das superfícies através de procedimentos de oxidação/redução (249,250). Desta maneira, dispersa-se o metal aumentando-se a área activa para a reacção.

### 1.5.2.3 - Aspectos cinéticos

A grande maioria das características cinéticas do processo de formação de carbono tem sido determinada usando técnicas termogravimétricas associadas ao uso de microbalanças capazes de detectar pequenas variações de massa (251) ou trabalhando com a microscopia electrónica a atmosfera controlada (CAEM) que permite observações contínuas de grande ampliação em sistemas gás/sólido sujeitos a reacção (252). A principal desvantagem de estudar este tipo de fenómenos da primeira maneira é que as medições resultam da contribuição de todos os tipos de carbono presentes nos depósitos e não é possível isolar a cinética da formação de cada um deles.

De qualquer maneira, as curvas que relacionam a quantidade de carbono depositada em metais de transição com o tempo a temperatura constante têm uma evolução mais ou menos geral. Após um período de aceleração muitas vezes precedido de outro de indução, fortemente dependentes da natureza da fase gasosa, da temperatura e da história do catalisador (68,248,253), segue-se um regime de crescimento a velocidade constante (68,172,173,220,241,253,254). E eventualmente, esta acaba por diminuir em consequência do bloqueamento da superfície activa devido à formação de carbono encapsulante (172,173,181, 241, 254).

Na prática, nem sempre se verifica este tipo de comportamento. Por exemplo, os períodos de indução e de aceleração que estão relacionados com o tempo necessário à separação das cristalites metálicas dos respectivos substratos (175) podem não existir. De facto, não se observaram períodos de indução na deposição de propileno sobre catalisadores de níquel suportados em contraste com o que sucede em presença de folhas do mesmo metal (248). Por outro lado, nem sempre é possível definir uma zona de velocidade invariável, tomando as curvas a forma de um  $S$  (14), mas não é de estranhar que o seja em muitos casos porque, de acordo com o mecanismo de desenvolvimento dos fila-

mentos de carbono, o catalisador permanece acessível aos reagentes gasosos desde que não ocorra encapsulação.

A dependência relativamente à temperatura destas velocidades de formação de carbono que se mantêm constantes durante largos períodos de tempo é complexa (Figura 1.13), podendo identificar-se três zonas.

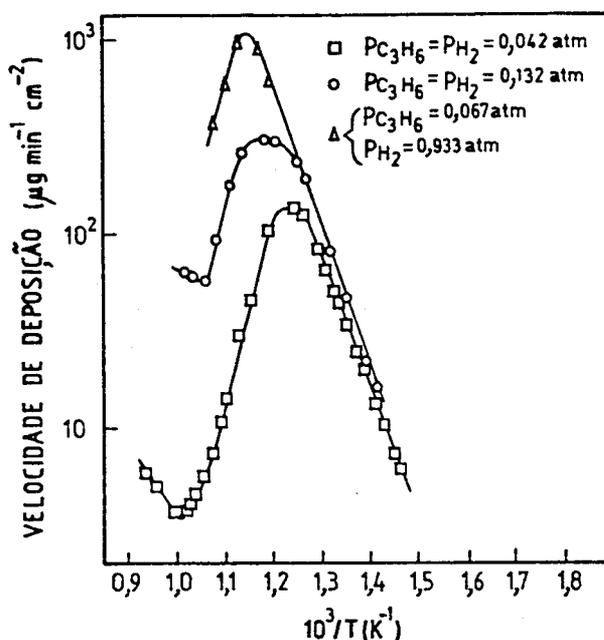


Figura 1.13 - Representação de Arrhenius das velocidades de deposição de carbono sobre folhas de Ni a partir de misturas de propileno e hidrogênio (255)

Encontrou-se o mesmo tipo de relação em muitos outros sistemas (68, 137, 170, 215, 217, 219, 220, 254, 256, 257).

Na Tabela 1.6 apresentam-se valores de energia de activação e ordem de reacção respeitantes à zona de baixa temperatura.

A análise desta tabela mostra que a energia de activação da reacção de formação de carbono a partir de acetileno, olefinas e monóxido de carbono é *grossa modo* independente do gás tomando valores entre 120 e 140 kJ/mol.

Este facto sugere que o passo controlante é a difusão do carbono no seio do níquel. Na realidade, a energia de activação deste processo na gama de temperaturas 350-700 °C é de  $84 \pm 8$  kJ/mol (223). A isto tem de se adicionar o coeficiente de variação com a temperatura da diferença de concentrações de carbono nos dois extremos das cristalites e que é aproximadamente igual à en

talpia de solução do carbono no níquel, cerca de 42 kJ/mol (260), o que vai dar  $126 \pm 8$  kJ/mol em concordância com os resultados experimentais. Aquela conclusão é ainda suportada pelas ordens de reacção nulas encontradas.

Tabela 1.6 - Parâmetros cinéticos para a deposição de carbono em níquel a baixas temperaturas

Reagente	Catalisador	T(°C)	Ordem	Energia de activação (kJ/mol)	Referências
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , 2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	Ni	400-500	0	138±17	215 258
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ni	400-450	0	121 a 138	217
CO	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	280-400	≠0	137	174
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ni	520-630	-	151±12	254
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	Ni	320-380	-	138 a 146	224
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Ni	350-550	0	138±4	248
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350-450	0	126±8	248
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Ni/Kieselguhr	350-450	0	126±8	248
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Ni	450-500	0,7	176±12	259
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450-525	1	163	259
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ni	450-500	1	199±11	259
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450-500	1	192	259
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450-550	0,4	205	259
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500-600	0	176	259

Na decomposição de parafinas e aromáticos leves, as energias de activação são maiores e as ordens de reacção positivas (Tabela 1.6) e pensa-se que o processo é controlado pelas reacções de superfície (13).

A temperaturas intermédias, a velocidade diminui com o aumento de temperatura e as ordens de reacção são habitualmente próximas de um, o que foi interpretado em termos de efeitos de adsorção em reacções de superfície controlantes da velocidade (215,218,258). Com efeito, se os calores de adsorção

dos reagentes são superiores à energia de activação verdadeira da reacção de superfície, então a energia de activação aparente pode ser negativa. Embora geralmente não se encontrem na literatura dados às temperaturas de interesse, as ordens de grandeza envolvidas são suficientes para considerar a validade desta hipótese. Além disso, ela permite explicar o facto reconhecível na Figura 1.13 da temperatura correspondente ao máximo de velocidade aumentar quando crescem as pressões parciais de propileno e hidrogénio (218).

Outras justificações para este comportamento são apresentadas por Rostrup-Nielsen e Trimm (218), nomeadamente a gasificação do carbono por  $H_2$  ou  $H_2O$  adicionados à alimentação ou produzidos no decurso da reacção e a desactivação do catalisador por formação de carbono encapsulante, mas nenhuma delas parece por si só ser válida.

Às temperaturas mais elevadas as velocidades aumentam novamente com a temperatura o que parece ser causado pela formação de carbono na fase gasosa, pelo menos no caso do acetileno e das olefinas (215,217,258). Para os outros hidrocarbonetos, a situação não é tão fácil de compreender uma vez que as mudanças no sentido de variação da velocidade podem ocorrer a temperaturas bastante inferiores àquelas para as quais as reacções homogêneas se tornam importantes. Contudo, na presença do metal, podem produzir-se intermediários capazes de iniciar as referidas reacções a temperaturas mais baixas (261).

Os resultados experimentais apresentados nesta secção referem-se à coqueificação do níquel o que não é de estranhar já que, em virtude da importância industrial dos respectivos catalisadores, este metal é o mais estudado da quele ponto de vista e isto tem permitido tirar algumas conclusões gerais antes apontadas. Todavia, tudo leva a crer que no ferro e no cobalto os mecanismos e as características cinéticas envolvidas tenham aspectos semelhantes (40) embora os respectivos carbonetos sejam termodinamicamente mais estáveis que os de níquel (238,239,262,263) desempenhando com toda a probabilidade um papel importante no processo.

Por exemplo, a cinética da deposição de carbono em folhas de ferro a partir de propileno foi investigada por Cooper e Trimm (219). Verificou-se que a tendência para a formação de carbono encapsulante era bastante maior do que no níquel, mas a temperaturas não demasiado altas conseguiram-se atingir velocidades constantes desde que se adicionasse algum hidrogénio à alimentação. Os valores dessas velocidades estão representados na Figura 1.14 que evidencia o mesmo tipo de relação com a temperatura encontrada no níquel. Na zona de baixas temperaturas, a velocidade é independente da pressão parcial de propileno.

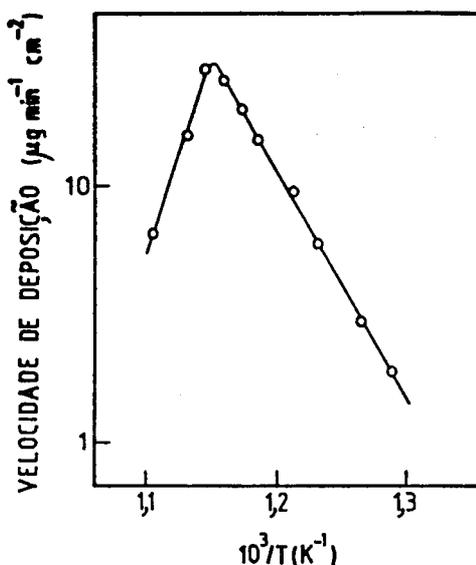


Figura 1.14 - Representação de Arrhenius das velocidades de formação de carbono em folhas de Fe a partir de propileno/hidrogênio ( $P_{\text{C}_3\text{H}_6} = P_{\text{H}_2} = 0,132 \text{ atm}$ ) (219)

Considerou-se que o passo controlante às temperaturas baixas é a migração no seio do ferro do carbono com origem em cementite formada à superfície. Nestas condições, a energia de activação observada, cerca de 153 kJ/mol, deverá ser igual à soma do calor de dissolução do carbono em equilíbrio com o  $\text{Fe}_3\text{C}$  no ferro  $\alpha$ , 72 kJ/mol (264), com a energia de activação da difusão do carbono no ferro  $\alpha$ , 80 kJ/mol (265), o que dá 152 kJ/mol, valor efectivamente idêntico ao experimental.

#### 1.5.2.4 - Factores que influenciam o desenvolvimento do carbono catalítico em metais

Nos próximos parágrafos referem-se de modo sucinto os principais factores que influenciam a velocidade de formação de carbono catalisada pelos metais e passam-se em revista algumas formas de a minimizar.

A pressão e a temperatura exercem um efeito óbvio na deposição de carbono. Contudo, estas variáveis são habitualmente condicionadas pela termodinâmica e cinética das reacções que conduzem aos produtos desejados, pelo que a redução do carbono por actuação naquelas condições operatórias só será economicamente possível dentro de determinados limites.

Os vários hidrocarbonetos têm tendências diferentes para a coqueificação catalisada por metais (13,15,68,253). De um modo genérico, pode-se dizer que as velocidades de deposição diminuem do acetileno às parafinas passando pelas olefinas. Por exemplo, Rostrup-Nielsen (68) mostrou que em condições de *steam reforming* (500 °C,  $H_2O/C=2$ ), a velocidade de formação de carbono a partir do etileno em catalisadores de  $Ni/MgO.Al_2O_3$  era quase  $10^4$  vezes maior do que para o n-butano. Portanto, deve-se evitar a presença de compostos insaturados nos processos, sempre que eles não estejam envolvidos nas reacções desejadas.

A natureza do metal é extremamente importante porque influencia as velocidades das várias etapas intervenientes na formação dos diferentes tipos de carbono catalítico (adsorção de gases carbonados, produção de intermediários adsorvidos, dissolução do carbono, difusão superficial ou interna dos átomos de carbono, reacções de reorganização dos depósitos, etc.). Assim, ela determina a quantidade e a qualidade dos depósitos obtidos. Os metais com maior actividade catalítica para a coqueificação são o níquel, o ferro e o cobalto (15,40,215).

Outros factores a ter em conta são a estrutura e a geometria das superfícies. Efectivamente, a velocidade de formação de carbono é maior em folhas policristalinas do que em monocristais em consequência da ausência de fronteiras de grão no segundo caso (219,266) e não é igual nas várias faces cristalinas (219,266,267). Além disso, a rugosidade das superfícies favorece a coqueificação como se mostrou comparando o comportamento de folhas policristalinas de Fe (219) e Ni (266) polidas ou não. Isto seria de esperar atendendo a que as protuberâncias constituem centros preferenciais de nucleação do carbono e facilitam a separação das partículas metálicas associadas ao crescimento dos filamentos (266). Na prática, o fenómeno é importante por exemplo nos tubos dos reactores de *steam cracking* onde sucessivas operações de descoqueificação podem levar à deterioração cada vez maior das superfícies e consequentemente ao aumento das velocidades de deposição de carbono de ciclo para ciclo.

Na secção 1.5.2.2 escreveu-se sobre a relação inversa entre a velocidade de crescimento dos filamentos de carbono e o tamanho das partículas que lhes dão origem (71,173,175,242). Trimm (15,56) salienta que pode existir o mesmo tipo de dependência na formação de outros tipos de carbono em catalisadores metálicos suportados. Todavia, Borowiecki (268) observou precisamente o contrário durante o *steam reforming* do butano em presença de um catalisador de níquel, ou seja, a coqueificação aumentava com a dimensão das cristalites metálicas. A situação é complexa e não há ainda investigações suficientes que permitam tirar conclusões genéricas.

Uma forma importante de retardar ou mesmo inibir completamente a formação de carbono envolve a reacção dos respectivos precursores com  $H_2O$ ,  $H_2$  ou  $CO_2$ , sobretudo os dois primeiros (16,56,68,78,174). No entanto, em condições favoráveis ao desenvolvimento de carbono filamental, a gasificação daqueles intermediários pode fazer diminuir a quantidade de carbono encapsulante, mantendo as superfícies metálicas activas. Consequentemente, a velocidade global de formação de carbono pode aumentar (13,48,89,219,248). Uma explicação alternativa para a influência do  $H_2$  reside em considerar necessária a hidrogenólise de algumas das espécies adsorvidas para a produção de átomos de carbono à superfície dos metais (215,256,269). Como já foi salientado, outra função deste gás é facilitar a fragmentação e a separação das partículas metálicas em folhas policristalinas (247), contribuindo também desta maneira para aumentar a velocidade de deposição.

As reacções de gasificação dos depósitos são fomentadas em determinadas circunstâncias pela introdução de promotores na formulação dos catalisadores das reacções principais. É o caso da adição de  $K_2O$  ou  $MgO$  aos suportes dos catalisadores de  $Ni/Al_2O_3$  usados no *steam reforming* (67-70). Estas espécies aumentam a adsorção dissociativa do vapor de água, produzindo-se entidades oxigenadas,  $O$  e  $OH$ , capazes de migrar para o metal onde ocorre a gasificação do carbono. Outro exemplo é a utilização de catalisadores bimetálicos de  $Pt/Ir$  ou  $Pt/Re$  no *reforming* (80-82). O papel do segundo componente é o de favorecer a actividade hidrogenante. Bartholomew e colaboradores (78,79,276) verificaram este mesmo efeito em catalisadores de  $Ni/Pt$ ,  $Ni/Co$  e  $Ni/Ru$  suportados em alumina em condições de metanação, embora o tivessem em parte atribuído à menor solubilidade do carbono nas ligas em comparação com o níquel.

A coqueificação catalítica envolve a migração sobre as superfícies e polimerização de átomos de carbono ou de espécies parcialmente hidrogenadas. O número de centros activos vizinhos (tamanho do *ensemble*) necessários para o desenvolvimento deste tipo de carbono (carbono encapsulante) é habitualmente maior do que o requerido para a reacção principal (15). Este facto pode ser aproveitado para minimizar a deposição controlando-se o tamanho do *ensemble* de forma a permitir a reacção desejada mas não as que levam à formação do carbono por causa da maior separação entre os precursores adsorvidos. Isto pode ser feito por envenenamento parcial, por exemplo pela adsorção de compostos sulfurados (68,71,74-77,83,271), ou provocando a diluição dos metais pela utilização de ligas (68,71-73,270). Neste último caso, o segundo componente pode também catalisar as reacções de gasificação do carbono (15). Contudo, é preciso notar que em catalisadores suportados, embora diminua a deposição no metal, pode aumentar a coqueificação no suporte, sendo o efeito global negativo. Esta situação foi verificada recentemente em catalisadores de  $Pt/Al_2O_3$ ,  $Re/Al_2O_3$

e Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratados com H<sub>2</sub>S (272). Pensa-se que o fenómeno se relaciona com a menor capacidade dos catalisadores sulfurados para hidrogenar os precursores.

Sendo a dissolução de átomos de carbono essencial à obtenção de filamentos e à carburização, a diminuição da sua solubilidade nos metais é benéfica. Neste sentido, a formação de revestimentos protectores sobre as superfícies é particularmente útil no *steam cracking*, onde as reacções desejadas se dão na fase gasosa mas os tubos dos reactores estão sujeitos a deterioração por qualquer um daqueles processos. Vários óxidos mostram ter boa capacidade neste contexto com especial destaque para a sílica e a alumina (101,120-122,125,273-275). Nos catalisadores, este tipo de tratamento não tem tanto interesse pois provoca inevitavelmente a diminuição das respectivas actividades, mas a adição de um segundo componente metálico no qual o carbono seja pouco solúvel como, por exemplo, a platina, inibirá a sua dissolução nas ligas resultantes, como já foi mencionado atrás (78,79,276).

Saliente-se ainda que o comportamento das ligas metálicas do ponto de vista da carburização e da deposição de carbono catalítico pode ser melhorado pela inclusão de aditivos com tendência a formar carbonetos como o cromo, o nióbio e o titânio (277,278), possivelmente em resultado do impedimento parcial da difusão dos átomos de carbono.

Finalmente, importa referir que os intermediários adsorvidos envolvidos na coqueificação podem não ser os mesmos que conduzem aos produtos desejados, devendo-se seleccionar catalisadores que favoreçam estes últimos relativamente aos primeiros (15,56). Isto não é possível, por exemplo, na metanação, processo no qual a mesma espécie, o carbono  $\alpha$ , participa em ambas as reacções.

## 1.6 - GASIFICAÇÃO DO CARBONO

As reacções de gasificação do carbono estão actualmente na base de muitos processos industriais, alguns dos quais poderão vir a ter ainda maior importância no futuro dada a limitação das reservas conhecidas de petróleo e gás natural (279), ao contrário do carvão que é relativamente mais abundante e cuja distribuição no planeta é bastante mais uniforme (280).

Entre esses processos, destaca-se a combustão do carvão e de materiais carbonosos que, hoje em dia, satisfaz directa ou indirectamente uma parte substancial das necessidades mundiais de energia, apesar dos problemas de poluição atmosférica associados à presença de enxofre de eliminação difícil e cara.

A gasificação do carvão (281-286,288) permite obter gases combustíveis usados para aquecimento ou para gerar electricidade e é um modo mais eficiente de utilizar aquela matéria-prima na produção de energia (283,285). Além disso, o enxofre converte-se principalmente em  $H_2S$  que pode ser facilmente removido pelos métodos convencionais numa unidade de Claus. Alternativamente, o produto gasoso, constituído principalmente por  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ , pode ser empregue, após os necessários ajustes de composição, na indústria química como gás de síntese no fabrico de gasolina (processo Fischer-Tropsch), metanol e amoníaco.

A reacção do carbono com o oxigénio está também envolvida na manufatura do ferro no alto-forno (244,282). O ar, introduzido na parte inferior, reage rapidamente com o coque obtendo-se uma mistura de  $CO$  e  $CO_2$ . A exotermicidade do processo eleva a temperatura a níveis suficientes para fundir o minério enquanto que o  $CO$  contribui para a redução dos óxidos de ferro. O coque, que deve ter elevada resistência mecânica e baixa reactividade, é produzido por carbonização a temperaturas não superiores a 1400 K de misturas de carvões de diferentes características (287).

A produção de carvões activados é outro exemplo da importância das reacções de gasificação do carbono (282,289,290). Eles têm uma estrutura porosa bem desenvolvida e acessível da qual resultam áreas superficiais de 500 a 1500  $m^2/g$ , o que lhes confere uma extraordinária capacidade como adsorventes. São obtidos por carbonização de carvões, madeira, resíduos de polímeros sintéticos ou cascas e caroços de alguns frutos, processo que permite a libertação da matéria volátil, seguida da gasificação parcial, normalmente com  $H_2O$  e/ou  $CO_2$ , de forma a aumentar a porosidade e a área específica (activação).

Qualquer catalisador que promova reacções envolvendo hidrocarbonetos é potencialmente passível de coqueificação. É o que ocorre, por exemplo, em processos de tanto interesse como o *steam reforming*, o *cracking* catalítico e o *reforming* catalítico (76,291). Por outro lado, na ausência de catalisadores, pode haver deposição de coque nas paredes dos reactores, como acontece no *steam cracking* (291). Em qualquer caso, terá de se proceder a descoqueificações periódicas das superfícies e à regeneração dos catalisadores, habitualmente com ar e/ou vapor de água, com o cuidado de evitar o sobreaquecimento e a sinterização (292). Além disso, o hidrogénio e o vapor de água são adicionados em algumas situações nas condições normais de operação tendo em vista a minimização da formação dos depósitos carbonados por reacção com os respectivos precursores (40,76). A cinética da descoqueificação depende das condições operatórias, da natureza e concentração dos agentes gasificantes, da existência ou não de resistências à transferência de massa e calor, da na

tureza e estrutura do coque e da possível presença nos depósitos em contacto íntimo com o carbono de catalisadores das reacções de gasificação, particularmente os metais (111,210,292,293). Muito recentemente, Figueiredo (210) mostrou este ponto ao comparar por gasificação a temperatura programada com  $\text{CO}_2$  a reactividade do coque depositado em condições industriais em quatro catalisadores usados em diferentes unidades: metanação ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), *reforming* catalítico ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), hidrogenodessulfuração ( $\text{Co-Mo}$ ) e *cracking* ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). A grande reactividade do depósito obtido no  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi interpretada em termos do efeito catalítico do níquel e da sua natureza, já que é constituído em parte por carbono filamentar. No catalisador de *reforming*, a reactividade é intermédia em virtude da acção catalítica da platina, enquanto que no catalisador de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , embora o coque seja de natureza e estrutura semelhante, a gasificação só se inicia a temperaturas muito elevadas ( $\approx 900^\circ\text{C}$ ) facto que resulta de não ser catalisada. O mesmo autor (210) comparou ainda as velocidades de gasificação com vapor de água de carbono filamentar formado em  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (294) com as de carbono pirolítico depositado em tubos de aço HK 40 onde se levou a efeito o *cracking* de nafta (295), tendo sido posto em evidência a grande reactividade do primeiro. Por seu lado, a diferente estrutura do coque foi considerada a explicação da maior velocidade de reacção com  $\text{H}_2\text{O}$  de depósitos obtidos sobre alumina em comparação com a sílica-alumina (296).

O estudo da gasificação do carbono é ainda pertinente, de um ponto de vista mais fundamental, na investigação dos mecanismos de processos catalíticos importantes como o *steam reforming*, a metanação e a síntese de Fischer-Tropsch (76,183,187,192,194-201,203), uma vez que a gasificação de átomos de carbono adsorvidos nos catalisadores,  $\text{C}_\alpha$ , pode ser uma etapa essencial à formação dos produtos. Isto é certamente verdadeiro na metanação e muito provável na síntese de Fischer-Tropsch.

Finalmente, refira-se que em algumas das aplicações do carbono as suas reacções não são desejadas. É o que sucede na utilização de materiais carbonosos como catalisadores ou suportes de catalisadores (282,293) e da grafite nos motores dos foguetões e nos reactores nucleares (282).

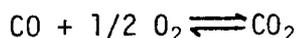
### 1.6.1 - Reacções de gasificação

Os reagentes mais importantes para a gasificação do carbono são o oxigénio, o vapor de água, o dióxido de carbono e o hidrogénio. As reacções envolvidas são mencionadas na Tabela 1.7 conjuntamente com os respectivos calores de reacção a várias temperaturas calculados a partir das entalpias das várias substâncias relativamente ao seu valor a 0 K retiradas de (297).

Tabela 1.7 - Reacções de gasificação do carbono e calores de reacção

Reacção	$\Delta H_T^0$ (kJ/mol)		
	T=800 K	T=1000 K	T=1500 K
(1) $C+O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-394,3	-394,7	-395,7
(2) $C+1/2 O_2 \rightleftharpoons CO$	-111,0	-112,0	-115,3
(3) $C+H_2O \rightleftharpoons CO+H_2$	135,5	135,8	135,1
(4) $C+2H_2O \rightleftharpoons CO_2+2H_2$	98,6	100,9	105,1
(5) $C+CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	172,4	170,7	165,2
(6) $C+2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-87,1	-89,7	-92,2

Deste conjunto de reacções independentes podem ser derivadas outras como, por exemplo:



A Figura 1.15 mostra a relação com a temperatura das constantes de equilíbrio das várias reacções determinadas com os valores das energias livres relativas ao zero absoluto de temperatura obtidos de (297).

Saliente-se que as grandezas da Tabela 1.7 e da Figura 1.15 foram calculadas considerando o carbono como grafite (estado padrão) e, para outras estruturas desse elemento, terá de se ter em conta as diferentes propriedades termodinâmicas (76,298).

A análise dos resultados apresentados permite concluir que:

- 1- As reacções com o  $O_2$  são exotérmicas, mas mesmo assim as conversões de equilíbrio são de 100% às temperaturas de interesse prático;
- 2- As reacções de gasificação com  $H_2O$  e  $CO_2$  são endotérmicas e termodinamicamente favorecidas pelas altas temperaturas;
- 3- A gasificação com  $H_2$  é exotérmica e é a menos favorável das reacções que se está a considerar, havendo a necessidade de trabalhar a pressões elevadas (por exemplo, a 1000 °C e 1 atm a percentagem molar de  $CH_4$  no equilíbrio é apenas de cerca de 1% enquanto que à mesma temperatura e a 10 atm ela é de quase 10%).

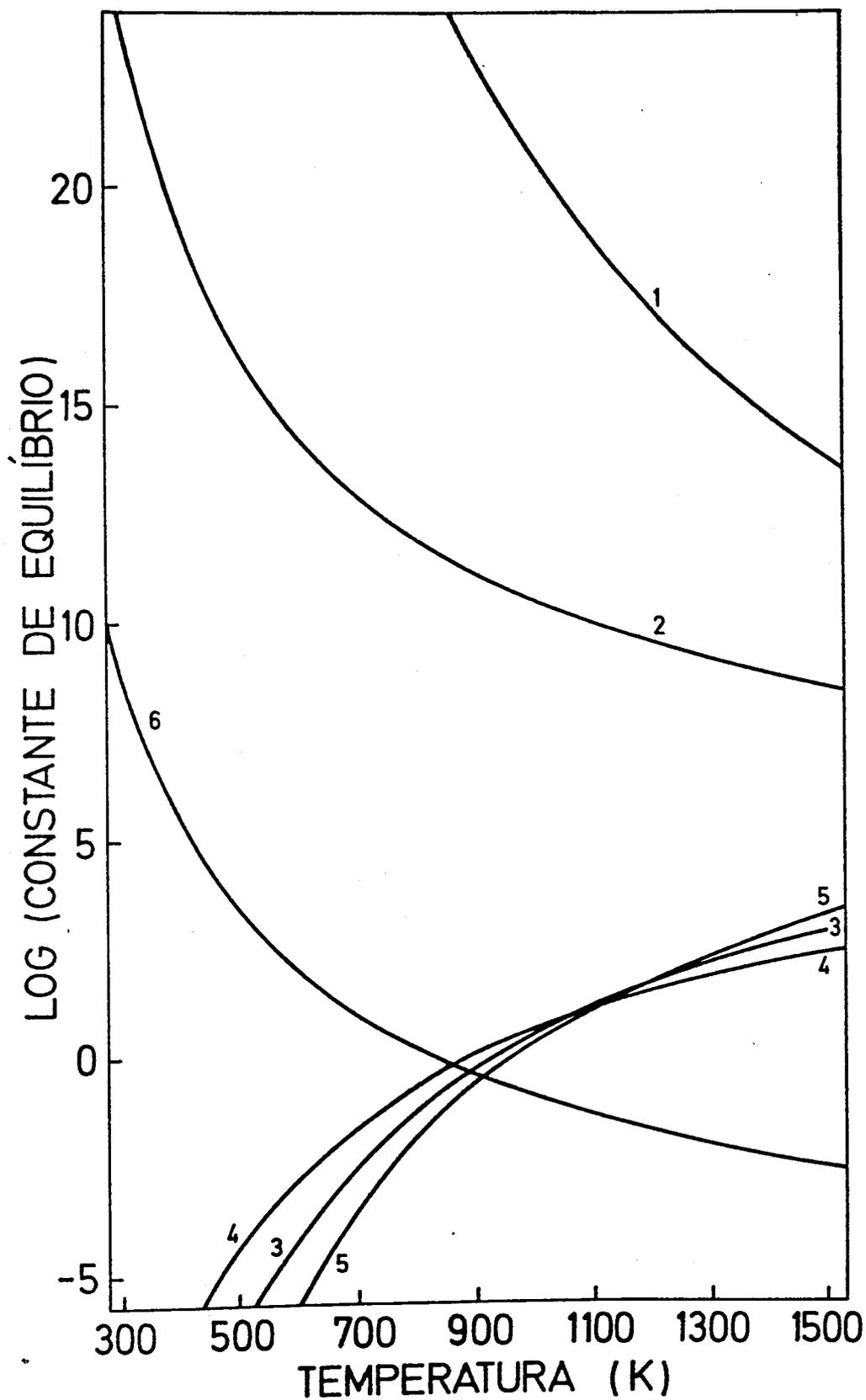


Figura 1.15 - Constantes de equilíbrio das reacções de gasificação do carbono (Reacções 1-6 de acordo com a Tabela 1.7)

### 1.6.2 - Gasificação catalítica

A reactividade dos carvões e similares depende de vários factores entre os quais são de destacar as condições operatórias, a fase gasosa, a estrutura e a textura do sólido, a concentração de centros activos e a presença de impurezas minerais (299). Isto implica que os parâmetros cinéticos deverão ser determinados individualmente para cada um deles, o que não invalida que os mecanismos envolvidos tenham um carácter mais generalizável.

Pode-se afirmar que, na ausência de catalisadores, as reacções C-H<sub>2</sub>O e C-CO<sub>2</sub> são bastante mais lentas do que a reacção com o O<sub>2</sub> e, em termos absolutos, ocorrem a velocidades muito pequenas abaixo dos 900 °C. A gasificação com H<sub>2</sub> requer ainda temperaturas mais elevadas o que do ponto de vista termo dinâmico é, como já se viu, desfavorável. Walker et al. (300) apresentam as seguintes velocidades relativas para a gasificação não catalisada a 800 °C e 0,1 atm: O<sub>2</sub>(10<sup>5</sup>) >> H<sub>2</sub>O(3) > CO<sub>2</sub>(1) >> H<sub>2</sub>(3x10<sup>-3</sup>), mas este comportamento pode ser substancialmente modificado noutras condições de pressão e temperatura, para reagentes sólidos diferentes e na presença de catalisadores (294,311).

As reacções não catalisadas do carbono são assunto de alguns artigos de revisão (300,301) mas é duvidoso que todos os estudos aí referidos tenham a ver com sistemas verdadeiramente não catalisados, em particular no contexto da gasificação de carvões que, é sabido, contêm impurezas minerais (302) e algumas delas têm um efeito pronunciado no processo.

Entretanto, a investigação da gasificação catalítica tem recebido uma atenção considerável traduzida na existência de informação superabundante sobre o assunto na literatura, sobretudo no que diz respeito à gasificação da grafite e dos carvões. Contudo, podem encontrar-se valiosos trabalhos de síntese das conclusões mais relevantes em publicações dispersas (168,303-306) e em vários capítulos de um livro recentemente editado (299,307-310).

Um grande número de elementos manifesta actividade catalítica nas várias reacções de gasificação do carbono (ver Tabela 1.8). De um modo geral, pode afirmar-se que:

- 1- A reacção com o oxigénio é catalisada pelos metais alcalinos e alcalino-terrosos e pelos metais de transição. O ferro, o cobalto e o níquel são muito pouco activos, pelo menos na oxidação da grafite (310,312), possivelmente porque dão origem a carbonetos estáveis que não exercem efeito catalítico significativo naquela reacção (313);
- 2- As reacções com vapor de água e dióxido de carbono são catalisadas pelos metais alcalinos e alcalino-terrosos e pelos metais do grupo VIII;
- 3- Os metais do grupo VIII são os principais promotores da hidrogenação.

Tabela 1.8 - Catalisadores da gasificação do carbono

Reagente	Catalisador	Referências
O <sub>2</sub>	Metais alcalinos	314,315
	Metais alcalino-terrosos	316-321
	Ti	310
	V	322
	Mo	313,323
	W, Re	324
	Cr, Cu	325,326
	Ag	327
	Au	328
	Zn	329
	Metais do grupo VIII (Ru,Rh,Ir,Pd,Pt)	330-334
	Pb	335
	Ce	336
	U	337
	H <sub>2</sub> O	Metais alcalinos
Metais alcalino-terrosos		317,319-321,341,355,356
Metais do grupo VIII		242,309,312,352,354,356-366
CO <sub>2</sub>	Metais alcalinos	307,314,338,367-374
	Metais alcalino-terrosos	319,320,369
	Metais do grupo VIII	359,360,364,375,376
H <sub>2</sub>	Metais do grupo VIII	186,312,357-359,362,365,377-383
	Re	324
	Cu	325
	Ca	384
	Ba	320

Em relação à Tabela 1.8, saliente-se que as espécies activas em cada caso podem não corresponder aos elementos aí mencionados mas sim a alguns dos seus compostos (por exemplo, óxidos na gasificação com  $O_2$ ).

Um dos aspectos mais peculiares da gasificação catalítica é o dos catalisadores estarem dispersos numa fase sólida que se consome continuamente no processo. Isto pode levar à diminuição, ou mesmo ao desaparecimento, da área superficial de contacto entre o catalisador e o carbono com a consequente perda de actividade (299,310,385).

Outros fenómenos podem provocar desactivação:

- Sinterização ou aglomeração do catalisador, o que prejudica o contacto com o carbono e/ou baixa a área superficial, necessária para a adsorção dos gases (356,386-388,395);
- Envenenamento (341,361-363,389), particularmente importante na gasificação catalisada por Fe e Ni dos carvões, já que a maior parte destes contém quantidades significativas de enxofre orgânico e inorgânico (302);
- Transformação química, por reacção com os agentes gasificantes -por exemplo, a oxidação do Fe, Co e Ni em  $H_2O$  ou  $CO_2$  conduz à perda de actividade para a gasificação (357,362,375,376,390,391) - ou com o carbono formando carbonetos estáveis (382,395);
- Evaporação de catalisadores voláteis, por exemplo o potássio (343,392);
- Reacção com matéria mineral, por exemplo silicatos e aluminosilicatos no caso dos compostos dos metais alcalinos (393,394);
- Encapsulação da superfície do catalisador devida ao desenvolvimento de carbono grafítico que vai impedir a adsorção dos reagentes gasosos (334,395);
- Diminuição gradual de tamanho das partículas catalíticas com disseminação do material ao longo das paredes dos canais em formação (ver adiante), como se observou na hidrogenação da grafite em presença de níquel (312,396,397). Este tipo de desactivação é característico do referido sistema e resulta, provavelmente, do bloqueamento da superfície activa por uma película de carboneto ou de carbono grafítico.

Os diversos modos de ataque dos catalisadores metálicos durante a gasificação do carbono foram revistos há muito pouco tempo por Baker (310) com base em numerosas informações recolhidas ao longo dos últimos anos por ele próprio e colaboradores ao estudar pela técnica CAEM aquelas reacções para o caso da grafite, usada como material modelo dada a possibilidade da sua preparação para o estudo numa forma altamente pura.

As três possibilidades mais frequentes de actuação das partículas dos

catalisadores (formação de poços, formação de canais, recessão de arestas) estão intimamente relacionadas com as forças de interacção entre o metal e o suporte grafítico.

No equilíbrio, para o sistema metal-gás-suporte (grafite) (ver Figura 1.16), as forças que actuam paralelamente à interface devem anular-se e, portanto:

$$\gamma_{gs} = \gamma_{ms} + \gamma_{mg} \cos \theta$$

em que  $\theta$  é o ângulo de contacto entre o metal e a grafite,  $\gamma$  é a tensão superficial e os índices g, s, m referem-se ao gás, suporte e metal, respectivamente.

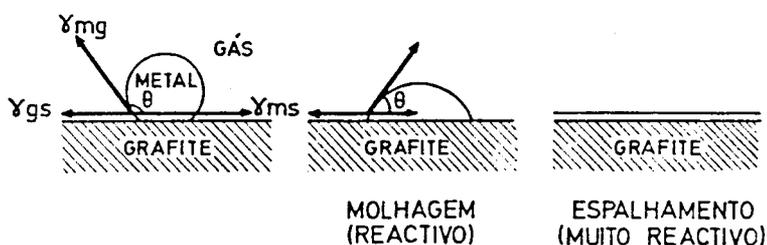


Figura 1.16 - Modificações morfológicas das partículas metálicas (310)

Podem ocorrer três situações diferentes esquematizadas na Figura 1.16:

- 1 -  $\gamma_{gs} < \gamma_{ms}$  ;  $\theta > 90^\circ$
- 2 -  $\gamma_{gs} > \gamma_{ms}$  ;  $\theta < 90^\circ$
- 3 -  $\gamma_{gs} = \gamma_{ms} + \gamma_{mg}$  ;  $\theta = 0^\circ$

No primeiro caso, a partícula não molha a superfície da grafite e a actividade catalítica apenas se pode manifestar pela formação de poços na direcção perpendicular ao plano basal em locais onde existam imperfeições, por exemplo lacunas. Contudo, visto que a concentração dessas imperfeições é geralmente pequena, este tipo de ataque raras vezes contribui apreciavelmente para a velocidade global de gasificação.

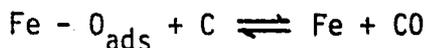
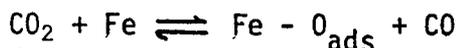
As investigações pela técnica CAEM mostraram que em vários sistemas e em determinadas condições as partículas localizadas em arestas ou degraus so

friam uma alteração de forma passando a exibir condições de molhagem e adquirindo mobilidade. Em consequência, elas começam a abrir canais através da superfície da grafite, processo que continua até que percam o contacto com o carbono na extremidade daqueles. Esta acção de formação de canais está, portanto, relacionada com o estado intermédio referido na Figura 1.16. A capacidade das partículas se transformarem de modo a molhar a superfície implica que deve existir um elevado grau de mobilidade atômica. A temperatura a partir da qual se verifica esse comportamento é a temperatura de Tammann,  $T_t$ , aproximadamente igual a metade da temperatura de fusão expressa em unidades absolutas. Será, então, de esperar que a gasificação catalítica se inicie a temperaturas próximas de  $T_t$ . Na verdade, Baker (310,398) foi capaz de correlacionar satisfatoriamente essas duas grandezas para um grande número de catalisadores, tendo explicado as diferenças observadas pela quantidade de calor extra fornecida ou retirada das partículas, respectivamente nos casos da reacção ser exotérmica ( $C-O_2$ ) ou endotérmica ( $C-H_2O$ ). Um dos aspectos mais curiosos é o da dependência das velocidades de propagação dos canais relativamente ao tamanho das partículas. Em atmosferas redutoras ( $H_2$ ) elas são superiores para partículas maiores (312,379), sucedendo o contrário em atmosferas oxidantes ( $O_2, H_2O$ ) (312,332), o que põe em evidência a existência de mecanismos de reacção ou, pelo menos, de passos controlantes diferentes.

Finalmente, a última situação representada na Figura 1.16 corresponde ao espalhamento do metal constituindo-se uma película fina de catalisador e o modo de ataque associado é por recessão de arestas. As espécies catalíticas tornam-se mais eficientes quando ocorre o espalhamento uma vez que a área de contacto com a grafite é maximizada.

Os mecanismos propostos para a gasificação do carbono catalisada pelos metais de transição (em particular os do grupo VIII) podem dividir-se em duas classes, conforme as espécies que interactuam com o catalisador.

Uma delas é constituída por aqueles que favorecem a interacção gás/metal considerando este último apenas como um centro de dissociação onde as moléculas gasosas originam espécies activas. É o caso do mecanismo de transferência de oxigénio (303,399-401) que consiste na dissociação do gás ( $O_2, H_2O$  ou  $CO_2$ ) à superfície do catalisador com produção de átomos de oxigénio adsorvidos seguida da migração destes até à interface metal/carbono onde se dá a reacção com libertação de CO. O papel do catalisador será simplesmente o de acelerar a velocidade de adsorção do oxigénio no carbono. Exemplificando para a gasificação pelo  $CO_2$  catalisada pelo ferro, podemos traduzir o mecanismo pelas seguintes equações (303,304):

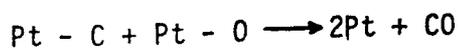
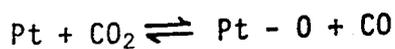


Rewick et al. (358) observaram que a hidrogenação de carbono em presença de Pt se dava à mesma velocidade que a formação de átomos de hidrogénio por dissociação de  $\text{H}_2$  à superfície do metal e concluíram que o passo controlante da reacção era a adsorção dissociativa do hidrogénio. Também neste mecanismo - mecanismo do *spillover*- o catalisador actua como fonte de espécies activas (átomos de hidrogénio) que difundem para o carbono por migração superficial. Posteriormente, Hüttinger e Schleicher (380) consideraram-no na gasificação com  $\text{H}_2$  catalisada por Fe, Co e Ni. Além disso, tem sido aceite na interpretação de resultados obtidos na regeneração em  $\text{O}_2$  de catalisadores de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  coqueificados (333,402). Efectivamente, verificou-se por oxidação a temperatura programada que a gasificação do coque depositado no suporte se dava a temperaturas cada vez menores à medida que a quantidade de metal aumentava, o que foi explicado pela migração através do suporte dos átomos de oxigénio produzidos à superfície das cristalites de platina.

Por seu lado, o mecanismo de transferência de electrões (403) apenas considera a interacção entre o catalisador e o carbono. Ele supõe que os metais de transição são capazes de aceitar electrões dos átomos de carbono vizinhos, enfraquecendo assim as ligações C-C e favorecendo a gasificação.

Em qualquer dos casos acabados de referir, o catalisador é um simples acelerador de passos da reacção não catalisada. No entanto, foram formulados mecanismos em que são criados novos caminhos reaccionais e em que o metal interactua tanto com o carbono como com o gás.

Um deles foi proposto por Holstein e Boudart (360,381) para a gasificação catalisada pela platina em presença de  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , mas parece poder aplicar-se a outros metais de transição (334,400). O primeiro passo consiste na quebra de ligações C-C por acção directa do catalisador de que resulta a remoção de átomos de carbono que são adsorvidos no metal. Este é também capaz de adsorver dissociativamente as moléculas gasosas, sendo o último passo a reacção à superfície entre os átomos de carbono e os átomos de oxigénio ou hidrogénio (conforme o reagente em consideração) com formação dos produtos ( $\text{CH}_4$  para  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  para  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ ). Por exemplo, para o sistema  $\text{CO}_2/\text{Pt}$  (360):



No sentido de explicar o comportamento observado na gasificação da grafite catalisada por partículas de níquel formadoras de canais, Keep et al. (186) e Baker e colaboradores (312,365,366) consideraram um mecanismo avançado originalmente por Figueiredo (139,404) para a gasificação de carbono filamentar que será tratado em mais pormenor na secção seguinte. Ele envolve a dissolução do carbono no níquel e a sua difusão através das partículas até à superfície oposta onde reage com as espécies adsorvidas.

É possível concluir afirmando que não há nenhum mecanismo que possa descrever todas as reacções de gasificação catalítica do carbono nas várias formas que ele pode assumir.

De qualquer modo, no contexto do trabalho que aqui é apresentado, interessa principalmente a gasificação do carbono catalítico depositado em metais e é a esse assunto que se refere a secção seguinte.

### 1.6.3- Gasificação de carbono catalítico depositado em metais

A referência ao carbono catalítico formado em metais não é suficiente para a sua completa identificação já que é conhecida, sobretudo a partir dos trabalhos de McCarty, Wise e colaboradores (183-185) analisados na secção 1.5.2.1, a existência de vários tipos de carbono com reactividades muito diferentes (ver Figura 1.8 e Tabela 1.5). O que vai ser aqui discutido centrar-se-á na gasificação de depósitos carbonados obtidos em folhas e catalisadores suportados de níquel em condições em que o carbono filamentar é a forma predominante ou mesmo exclusiva.

Uma das suas principais características é a elevada reactividade relativamente ao  $H_2$ ,  $H_2O$  e  $CO_2$  quando comparada, nomeadamente, com a de carvões impregnados com concentrações semelhantes de catalisador (48,405). Por exemplo, Audier et al. (406) determinaram as velocidades de gasificação com  $H_2$  do carbono depositado em níquel a partir de CO e verificaram que elas eram bastante maiores do que as obtidas com o mesmo material após lixiviação com HCl seguida de reimpregnação do metal de modo a conseguir-se o mesmo conteúdo que inicialmente.

A referida relação de reactividades não pode ser atribuída unicamente às diferenças estruturais entre os diversos tipos de carbono. De facto, Nishiyama e Tamai (254) não observaram gasificação mensurável na hidrogenação de um carbono menos grafítico (em princípio, mais reactivo) do que o filamentar impregnado com níquel a temperaturas para as quais o carbono depositado em lâminas daquele metal reagia a velocidades apreciáveis. As explicações daquele facto parecem residir no elevado estado de dispersão do metal no seio do depósito, em consequência do mecanismo da sua formação, e na forte inter-

acção existente entre o carbono e o metal, que é importante à luz do mecanismo vulgarmente aceite para a gasificação, como se verá adiante.

A grande maioria dos estudos cinéticos de gasificação de carbono filamentar em catalisadores de níquel foi realizada em microbalanças. É frequente a observação nas curvas de gasificação (quantidade de carbono convertida em função do tempo) de três zonas distintas, independentemente do gás reagente (254,294,404,407,408):

- 1- Um período inicial de aceleração que diminui à medida que a temperatura aumenta;
- 2- Um período em que a velocidade é constante correspondendo a conversões entre cerca de 15% e 75%;
- 3- Uma região final em que a velocidade diminui gradualmente.

A determinação dos parâmetros cinéticos (energias de activação e ordens de reacção) foi feita na zona em que a velocidade é constante, variando-se a temperatura ou a composição da mistura reagente. Alguns desses valores são apresentados na Tabela 1.9.

Verificou-se também que as velocidades eram proporcionais às quantidades iniciais de carbono depositado sobre folhas de níquel numa extensa gama de valores, o que se entende facilmente se se atender ao mecanismo de deposição e a que a folha pode dar origem a um número muito grande de cristalites metálicas. Então, quanto maior for a quantidade de carbono maior será a quantidade de níquel presente. Isto foi observado para depósitos entre 30 e 120 mg obtidos a partir de propileno, tendo-se determinado uma concentração média de Ni de  $1,6 \pm 0,4\%$  (% em peso) (404). Pelo contrário, em catalisadores suportados, o número de partículas metálicas é limitado e é de esperar que a sua quantidade (não a concentração) seja independente da massa depositada, o que foi também demonstrado (404). Neste caso, a velocidade de gasificação não depende da quantidade inicial de carbono, pelo menos a partir de um certo valor correspondente à transferência do máximo de metal do catalisador para o depósito (294,404,407).

O exame da Tabela 1.9 mostra que, em termos genéricos, há dois regimes cinéticos para a gasificação correspondentes a baixas temperaturas e elevadas energias de activação e, por outro lado, altas temperaturas com ordens de reacção superiores e baixas energias de activação, em alguns casos aproximadamente metade das anteriores. Estas situações foram interpretadas ou em termos do aparecimento às temperaturas superiores de limitações difusionais nos poros dos depósitos ou supondo que as reacções eram controladas por diferentes etapas em cada uma das zonas de temperatura (254,294,408).

Tabela 1.9 - Parâmetros cinéticos para a gasificação de carbono catalítico em catalisadores de níquel

Gás	Catalisador	T(°C)	Ordem	Energia de activação (kJ/mol)	Referências
H <sub>2</sub>	Ni	500-655	2	134 ± 4	408
	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500-650	2	130 ± 12	404
	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500-550	0~1	265 ± 17	294
		550-625	1~2	180 ± 9	
		700-855	≈2	-(82 ± 5)	
	Ni	515-600	-	264 ± 12	254
		600-680	-	138 ± 17	
		680-905	≈2	-142	
	Ni-Cu/SiO <sub>2</sub>	475-650	<1~2	214 ± 6	407
		650-800	≈2	-(88 ± 7)	
CO <sub>2</sub>	Ni	450-650	0~1	163 ± 13	294
		650-780	≈1	71 ± 9	
	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500-700	0~1	140 ± 8	294
		700-850	≈1	66 ± 8	
H <sub>2</sub> O	Ni	550-620	0	185 ± 8	408
		620-700	-	100 ± 8	
	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500-600	≈0,5	164 ± 9	294
		600-725	0,5~1	61 ± 4	
		725-825	≈1	≈0	

No caso da gasificação com vapor de água dos depósitos formados em Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o processo é certamente limitado pela difusão no filme às temperaturas mais elevadas, o que foi evidenciado pela verificação da dependência da velocidade relativamente ao fluxo total de gases alimentado, a temperatura e composição constantes (294).

Na gasificação com H<sub>2</sub> detecta-se também uma terceira zona às temperaturas altas (superiores a cerca de 700 °C) tanto em folhas de Ni (254) como em catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (294) e de Ni-Cu/SiO<sub>2</sub> (407), em que a velocidade diminui à medida que a temperatura aumenta. Observações semelhantes foram feitas por Rewick et al. (358) e Holstein e Boudart (381) na hidrogenação de carvões impregnados com vários metais do grupo VIII. O fenómeno foi atribuído à competição entre a gasificação e a reestruturação térmica do carbono para formas menos reactivas (358). Contudo, é difícil aceitar que essas transformações se possam dar a temperaturas tão baixas como 700 °C (13). Por outro lado, baixando a temperatura para níveis inferiores à correspondente ao máximo de velocidade, obtiveram-se valores iguais aos originais e verificou-se ainda que este efeito era reversível, o que põe de lado a hipótese de haver qualquer tipo de desactivação do catalisador (407). A explicação mais aceite foi dada por Nishiyama e Tamai (254) e tem a ver com a aproximação do equilíbrio para a reacção  $C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$ , o que está de acordo com a observada dependência de 2<sup>a</sup> ordem relativamente ao H<sub>2</sub> (254,294,407). Nestas condições, a energia de activação observada deverá ser aproximadamente igual ao  $\Delta H^0$  da reacção de hidrogenação do carbono, isto é, cerca de -90 kJ/mol (ver Tabela 1.7), valor muito próximo dos encontrados por Bernardo e Trimm (294) e Tavares et al. (407) mas bastante longe do obtido por Nishiyama e Tamai (254). Os afastamentos podem resultar das diferentes propriedades termodinâmicas do carbono filamentar e da grafite e/ou da possibilidade de haver limitações difusionais que impeçam que a concentração de CH<sub>4</sub> nos poros do depósito seja igual à existente na fase gasosa (294).

Em 1975, Figueiredo (139,404) propôs o seguinte mecanismo para a gasificação do carbono filamentar:

- 1- Adsorção dissociativa do gás à superfície da partícula de níquel presente na ponta de cada filamento;
- 2- Dissolução e difusão do carbono desde a interface metal/carbono até à interface metal/gás;
- 3- Reacção superficial dos átomos de carbono com as espécies adsorvidas.

Este mecanismo envolve os mesmos passos que o aceite para o crescimento daquele tipo de depósitos (172,214,215), mas o fluxo de carbono no inte-

rior das partículas dá-se em sentido inverso.

Em condições de gasificação, a concentração do carbono na interface níquel/gás é menor do que a respectiva concentração na interface níquel/carbono (igual à solubilidade do carbono no metal) ou mesmo nula no caso da reacção de superfície (passo 3) ser muito rápida. O gradiente de concentração assim estabelecido será responsável pela difusão (404,406,408).

O mesmo tipo de reversibilidade entre a deposição e a gasificação foi observado por Baker e Sherwood (242) na investigação pela técnica CAEM da gasificação catalítica da grafite por partículas de ferro formadoras de canais numa atmosfera de vapor de água/etano. Em certas condições críticas, algumas das partículas invertem o seu movimento, enchendo os canais previamente cavados com carbono depositado.

O mecanismo explica ainda as duas características cinéticas atrás referidas, ou sejam, a grande reactividade e a extensa zona de velocidade constante. A primeira relaciona-se com o facto de se encontrar carbono dissolvido no metal desde o início da gasificação (182,186) em resultado do processo de deposição, além de que este conduz a uma dispersão elevada das partículas de níquel. Os períodos de gasificação a velocidade constante podem ser explicados pelo fornecimento contínuo de átomos de carbono à superfície, onde são gasificados (48,254).

Já se aludiu ao facto do  $C_{\alpha}$  poder transformar-se em formas menos reactivas, nomeadamente  $C_{\beta}$  e  $C_{\delta}$  (16,183,185) (ver Tabela 1.5). Recentemente, mostrou-se que a hidrogenação do  $C_{\beta}$  em níquel se dava através da formação intermediária de átomos de carbono,  $C_{\alpha}$  (409). Então, parece razoável admitir que estes estejam também envolvidos como intermediários na gasificação do carbono filamentar, como é sugerido no mecanismo proposto.

Para que a difusão do carbono no níquel seja o passo controlante da gasificação, tal como sucede em determinadas condições na deposição, é necessário que os parâmetros cinéticos determinados experimentalmente concordem com os esperados para aquele processo. A ordem de reacção deve ser nula e a energia de activação observada deve ser igual à energia de activação para a difusão adicionada ao calor de dissolução do carbono no níquel (considerando que a diferença de concentrações de carbono entre os dois extremos das partículas é igual à sua solubilidade). Além disso, a velocidade de difusão do carbono deve ser igual à velocidade de gasificação. A verificação *in toto* destas condições na gasificação com  $H_2O$  a baixas temperaturas levou a considerá-la controlada pela difusão do carbono no níquel (404,408).

A gasificação de um filamento foi idealizada de acordo com o esquema da Figura 1.17 (410). O carbono dissolve na parte inferior da partícula e di

funde para o extremo acessível ao gás onde é gasificado provocando a descida do metal. A situação representada corresponde a uma temperatura insuficiente para gasificar a parede do filamento que, como já foi referido, é constituída por carbono menos reactivo.

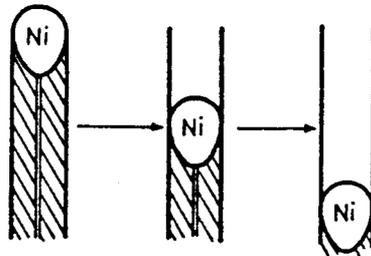


Figura 1.17 - Esquema da gasificação de um filamento de carbono (410)

Com base nestas hipóteses, foi possível deduzir uma expressão para a velocidade linear de gasificação no caso da difusão de carbono ser o passo controlante (410), estando actualmente em curso a determinação de valores experimentais pela técnica CAEM (411).

O grande volume de informação existente em relação à gasificação de carbono catalítico em níquel não tem correspondência noutros metais. Em particular, no ferro a investigação deste tema tem sido extremamente limitada.

Cooper e Trimm (219), no seu trabalho de deposição de carbono em folhas de ferro, mostram alguns resultados de hidrogenação de carbono desenvolvido em monocristais daquele metal. É referido que a gasificação é insignificante abaixo dos 530 °C e a energia de activação obtida na gama 540 °C-625 °C é de  $129 \pm 2$  kJ/mol. A apresentação de valores de velocidade a duas pressões parciais de hidrogénio diferentes permite calcular uma ordem de reacção unitária.

## 1.7 - TRABALHO REALIZADO

A revisão bibliográfica apresentada neste capítulo mostra a necessidade de se obter mais informações sobre os processos de deposição e, principalmente, de gasificação de carbono catalítico em ferro. Esse interesse não é apenas teórico (o que por si só o justificaria), mas também prático dada a possibilidade de coqueificação de catalisadores à base de ferro (processo de Fischer-Tropsch de síntese de hidrocarbonetos) e de superfícies de equipamen-

tos construídos de ligas em que aquele metal é um dos principais constituintes. O mesmo problema surge também noutras situações como, por exemplo, em fornos cerâmicos onde os tijolos refractários se podem deteriorar em consequência da deposição de coque em partículas de ferro no seu interior (412).

O trabalho de investigação descrito e discutido nesta tese consiste fundamentalmente no estudo das características cinéticas de várias reacções de deposição e gasificação com o objectivo de ajudar à elucidação dos respectivos mecanismos:

- a)- Deposição de carbono em folhas de níquel e de ferro a partir de propileno, dando especial destaque à influência do pré-tratamento das superfícies (oxidação, redução);
- b)- Gasificação dos depósitos obtidos em níquel com dióxido de carbono;
- c)- Gasificação dos depósitos obtidos em ferro com dióxido de carbono e hidrogénio.

Esse estudo cinético foi acompanhado da identificação pela técnica da gasificação a temperatura programada dos tipos de carbono formados nos metais e da observação detalhada em microscópio electrónico dos aspectos morfológicos de depósitos e superfícies.

Realizaram-se ainda algumas experiências de deposição de carbono pirólítico numa liga de Fe-Cr-Ni e respectiva gasificação.

*O homem deve às mãos uma boa parte da sua inteligência*

Jean Piaget

## 2 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Os estudos cinéticos foram realizados à pressão atmosférica usando uma microbalança e reactor associado. O sistema, representado na Figura 2.1, consiste ainda de um forno, um controlador de temperatura e uma linha de admissão de gases, sendo a temperatura e as variações de peso registadas continuamente.

Fizeram-se observações morfológicas em microscópio electrónico de varrimento ao qual estão acoplados dois sistemas de microanálise que se utilizaram em várias ocasiões para identificação dos elementos presentes em áreas de terminadas das superfícies das amostras. Algumas delas foram também analisadas por difracção de raios-X.

Segue-se a descrição mais pormenorizada do equipamento e dos materiais utilizados, assim como dos procedimentos experimentais. De passagem, referir-se-ão também as principais dificuldades encontradas na execução dos ensaios.

### 2.1 - EQUIPAMENTO

#### 2.1.1 - Microbalança e reactor

Para medir as variações de peso das amostras no decurso das reacções foi usada uma microbalança C.I. Electronics Mark 2B contida numa peça de vidro Pyrex munida de duas embocaduras cónicas B34 e ligada a um registador através

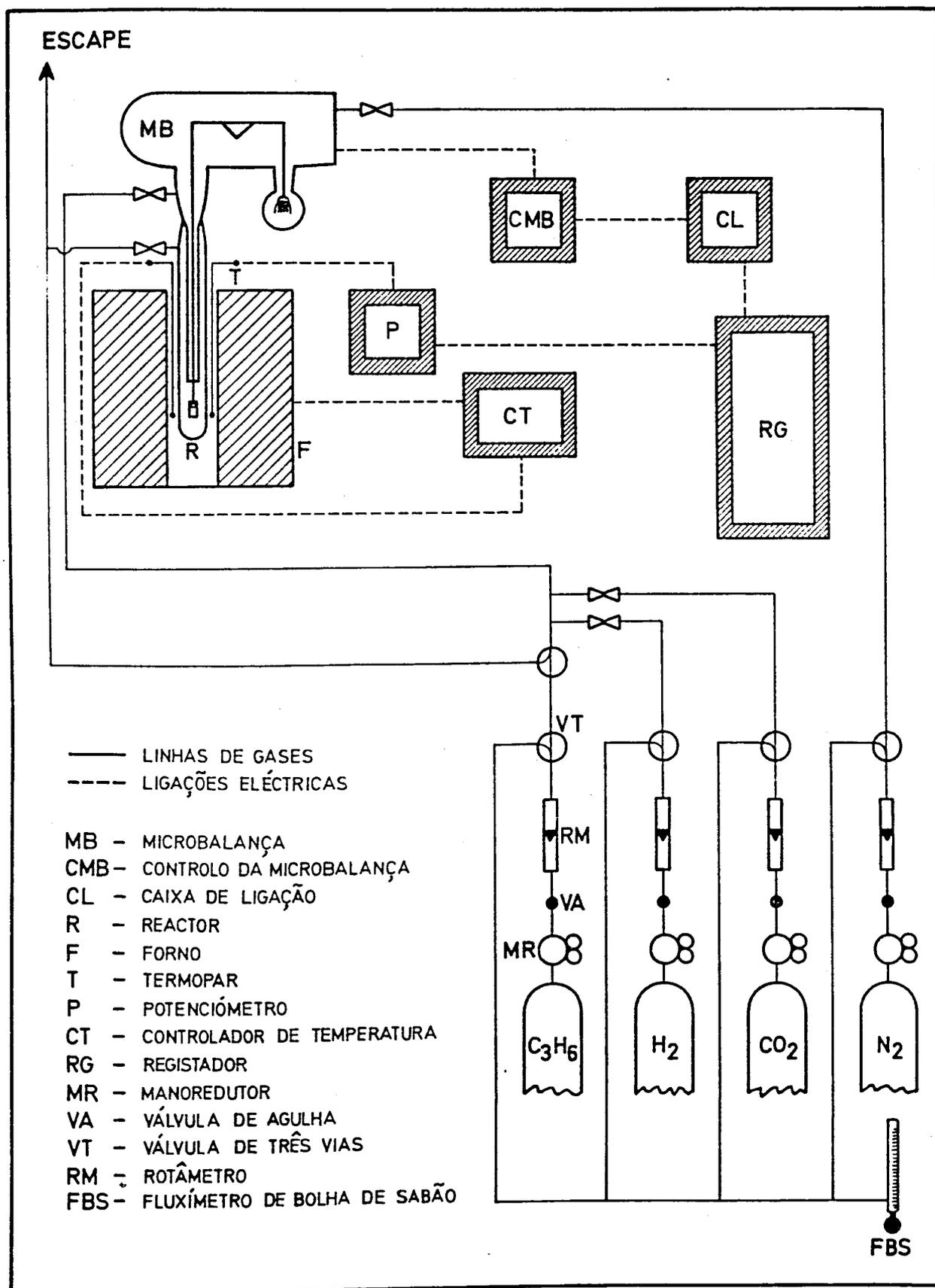


Figura 2.1 - Esquema do sistema onde se realizaram os estudos cinéticos

de uma unidade de controlo e de uma caixa de ligação (C.I.Electronics) que permite o amortecimento até limites aceitáveis do ruído medido pelo registor e a selecção da amplitude do sinal de entrada naquele aparelho. Com esta última possibilidade consegue-se um máximo de sensibilidade nas leituras já que, em cada gama, se pode actuar de forma a que a escala do papel de registo corresponda a variações de peso sucessivamente maiores ou menores, conforme os casos.

As características da microbalança são as seguintes:

Capacidade .....	1 g amostra, 1 g contrapeso
Reprodutibilidade .....	$\pm 0,5 \mu\text{g}$
Sensibilidade .....	variações de 0,5% no indicador da unidade de controlo e ainda menores no registador
Gamas .....	1 (0-25 $\mu\text{g}$ ) 2 (0-250 $\mu\text{g}$ ) 3 (0-2,5 mg) 4 (0-10 mg) 5 (0-100 mg)
Tara eléctrica .....	máximo de 11,89 mg

No decorrer deste trabalho, as gamas 1 e 2 não foram utilizadas.

Para uma voltagem do sinal de entrada no registador de 1 mV, a função *Ratio* existente na já referida caixa de ligação permite reduzir as quantidades equivalentes a toda a escala do papel de registo para 1%, 4%, 10% ou 40% dos valores máximos associados a cada gama.

A microbalança foi montada horizontalmente sobre uma estrutura de Dexion presa numa barra metálica inserida pela sua extremidade inferior num bloco de cimento colocado no chão.

No braço direito da balança foi colocado o contrapeso (pequenos fragmentos de arame de níquel) suspenso por intermédio de uma fibra de vidro ligeiramente dobrada nas duas extremidades. No braço esquerdo ligaram-se entre si, de cima para baixo, duas fibras de vidro e três mais curtas de sílica, posicionadas na zona de aquecimento, na última das quais foram penduradas as folhas metálicas através de um pequeno buraco. Nas experiências que envolveram material pulverizado foi usado para o conter um pequeno cesto de sílica com cerca de 250 mg.

É importante assegurar no decurso das experiências um grau de luminosidade constante porque qualquer variação detectada pelas células foto-

elétricas do mecanismo da microbalança se traduzirá em instabilidades e variações de peso anômalas. Para evitar este problema a instalação foi feita longe da acção directa da luz solar e as luzes do laboratório mantiveram-se permanentemente ligadas.

A passagem dos gases através do reactor provoca pequenas deflexões nas leituras, o que não traz consequências visto que elas se mantêm constantes durante a execução dos ensaios, efectuados sem variação do fluxo total.

O principal problema encontrado tem a ver com o desenvolvimento de cargas electrostáticas na parede do reactor durante o seu manuseamento, usualmente quando das operações de limpeza. Disso resulta a atracção permanente das fibras suspensas da balança e a impossibilidade de fazer medições com um mínimo de significado. A dificuldade foi sendo resolvida pela aproximação de uma chama que, ionizando o ar circundante e tornando-o condutor, provoca a descarga.

O reactor usado em associação com a microbalança está representado na Figura 2.2 e é ligado à embocadura do lado esquerdo da peça de vidro que a contem.

O azoto entra no sistema por essa peça enquanto que os gases reagentes ( $C_3H_6/H_2$ ,  $CO_2$  ou  $H_2$ ) são alimentados lateralmente. A mistura gasosa flui através do tubo interior, passa na zona da amostra e escapa-se pelo espaço entre aquele tubo e a parede do reactor.

A ligação cônica B34 inferior é arrefecida por uma camisa de água. A parte do reactor abaixo dela e o tubo interior são construídos em sílica, que pode ser usada a temperaturas acima dos 1000 °C, enquanto que a restante é feita de vidro Pyrex.

O reactor pode ser considerado diferencial já que as conversões dos reagentes gasosos obtidas nas várias experiências realizadas foram baixas em consequência da diluição e das pequenas quantidades de catalisador presentes.

### 2.1.2 - Forno e controlo da temperatura

O forno foi construído bobinando fio de khantal (25% Cr, 5% Al, 3% Co em Fe) com 0,70 mm de diâmetro na parede exterior de um cilindro oco de porcelana com 20,5 cm de altura e 3,8 cm de diâmetro interno, tendo-se obtido uma resistência elétrica total de 39,2  $\Omega$ . Não se fez nenhuma tentativa para que o enrolamento fosse mais denso nas extremidades mas apesar disso conseguiu-se uma zona para posicionamento das amostras com cerca de 3 cm em que a temperatura é praticamente uniforme, como se vê na Figura 2.3. A resistência foi coberta com uma camada de cimento refractário (Fojosil 1300) e o conjun-

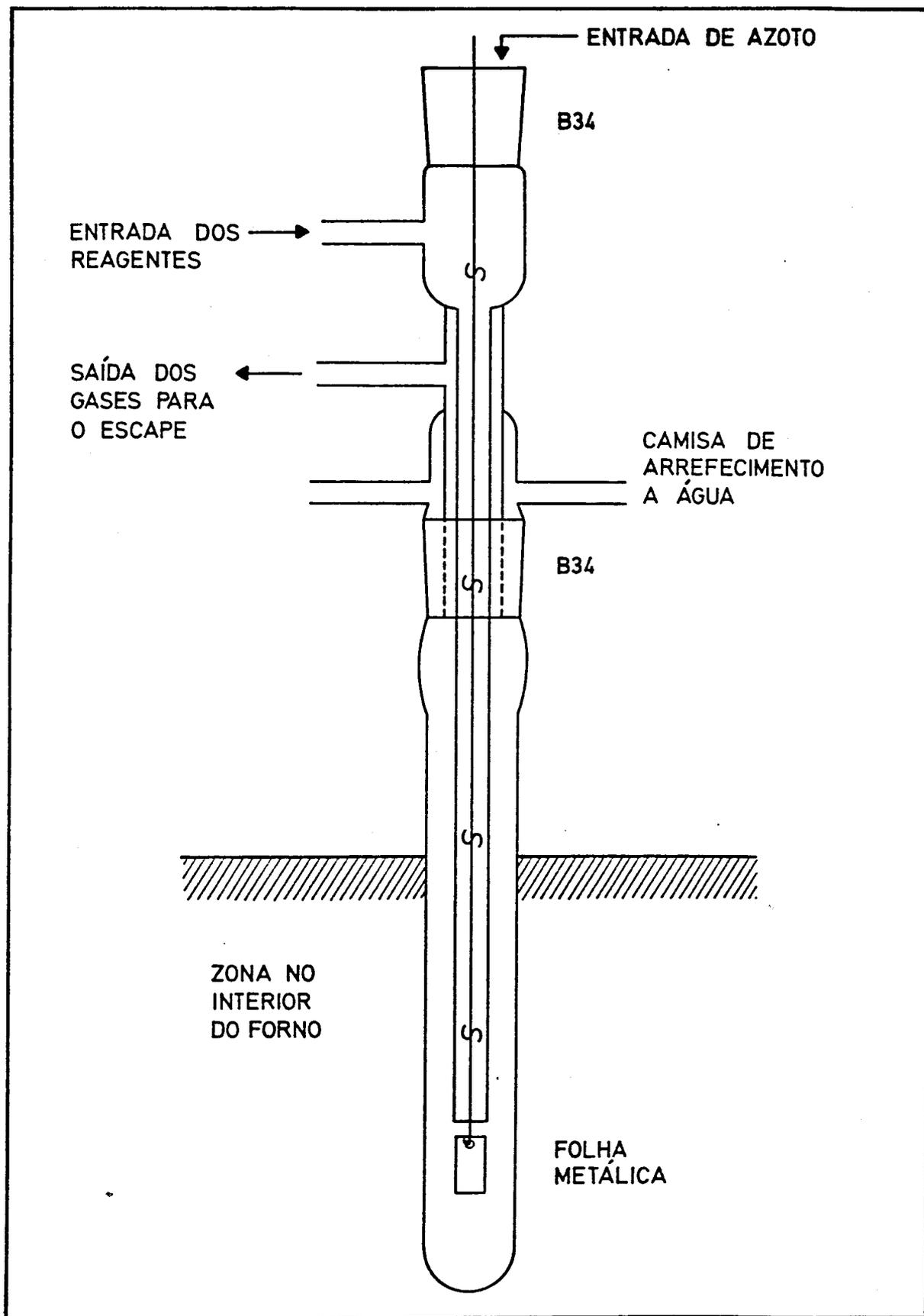


Figura 2.2 - Reactor associado à microbalança

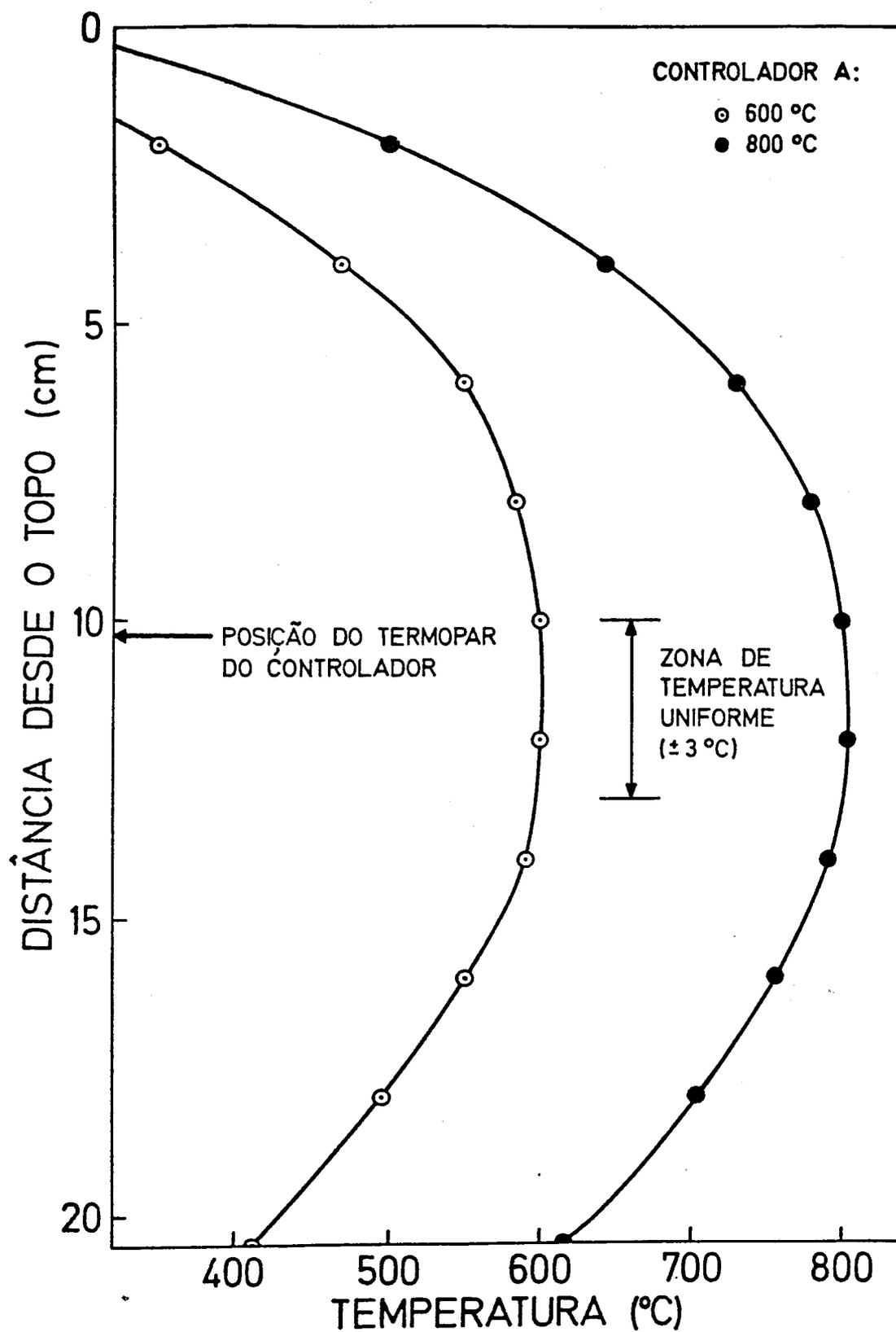


Figura 2.3 - Perfis de temperatura no forno

to colocado numa caixa de placas de amianto suportadas por uma armação de Dexion, sendo o seu espaço interior enchido com vermiculite.

Os perfis de temperatura representados na Figura 2.3 foram determinados com o termopar encostado às paredes do forno. Contudo, na zona de temperatura uniforme assinalada, a medição no centro do tubo conduziu a valores no máximo inferiores em apenas 1 °C.

Na execução experimental, as folhas metálicas, quase sempre com cerca de 2 cm de comprimento, foram centradas a 11 cm do topo do forno, assim como as pontas dos termopares de controlo e de medida.

A utilização do forno atrás descrito apresenta uma dificuldade relacionada com a criação de um campo magnético no seu interior, uma vez que ao fazer a bobinagem do fio condutor segundo uma hélice circular há condições para a formação de um solenóide quando se debita corrente. No caso das folhas de níquel, o problema não é grave visto que as temperaturas a que se realizaram os ensaios cinéticos são superiores ao ponto de Curie, 365 °C, mas o mesmo não se passa com o ferro que se magnetiza até aos 780 °C. Como resultado, nas experiências isotérmicas conduzidas abaixo desta temperatura, as folhas de ferro balançam no interior do reactor tocando nas suas paredes e provocando um certo ruído no registo do peso, mas de amplitude suficientemente pequena para permitir fazer medições. Quando se trabalha com programação linear de temperatura a situação é bem pior pois, próximo do ponto de Curie, o ferro sofre uma transição gradual de magnetizado para não magnetizado o que se traduz ao nível do registo numa deflexão não instantânea. Isto obriga a fazer extrapolações para se conseguir traçar as curvas do peso naquela zona.

A temperatura foi controlada com um erro máximo de  $\pm 0,5$  °C por um controlador Eurotherm Tipo 020 com acções proporcional, integral e derivativa usando um termopar de cromel-alumel (10% Cr em Ni e 2% Al em Ni) que permite trabalhar até temperaturas da ordem dos 1000 °C. O revestimento é de aço inoxidável 18/8 e o diâmetro e o comprimento da parte metálica são, respectivamente 3 mm e 30 cm. Este termopar é colocado no interior do tubo do forno à mesma profundidade que o centro da amostra pendurada (11 cm) juntamente com outro com as mesmas características ligado a um potenciômetro Cropico Tipo P6 que fornece uma medida directa da temperatura com um erro não superior a  $\pm 1$  °C. O sinal é também enviado ao registador para traçado contínuo do valor da temperatura, o que é particularmente pertinente quando se faz programação linear daquela variável. Com este sistema, o forno é levado desde a temperatura ambiente até à estabilização a 500 °C em aproximadamente 25 min, não sendo este tempo apreciavelmente excedido para temperaturas superiores visto que a velocidade de aquecimento é muito grande.

Nas experiências com programação de temperatura usou-se um controlador Stanton Redcroft Modelo CC/10 associado a um termopar de 13% ródio em platina-platina protegido por um revestimento de porcelana. Este programador permite trabalhar com velocidades de aquecimento entre 0,5 e 10 °C/min e garante uma variação linear de temperatura de 100 a 1600 °C.

### 2.1.3 - Registador

Os registos do peso e da temperatura foram obtidos num registador de duas penas Hitachi Modelo 561-4203 que apresenta grande versatilidade no que diz respeito às velocidades de andamento do papel (5,10,20,40,80,160 mm/h e mm/min) e às voltagens possíveis para o sinal de entrada (desde 1 mV a 5 V).

### 2.1.4 - Linha de alimentação dos gases

Os gases estão contidos em garrafas. Cada um deles passa através de um manoreductor (pressão relativa de 1 bar à saída), uma válvula de agulha e um rotâmetro (ver Figura 2.1). A calibração destes foi feita medindo num fluxímetro de bolha de sabão os caudais volumétricos correspondentes a várias posições dos flutuadores. Para isso, instalaram-se válvulas de três vias que permitem desviar os gases para aquele aparelho. O diluente ( $N_2$ ) entra no sistema pela peça que contém a microbalança e, portanto, é alimentado ao reactor pela parte superior. Os gases reactivos ( $C_3H_6$ ,  $H_2$  e  $CO_2$ ) entram lateralmente e as misturas gasosas após sofrerem transformação são conduzidas para o escape.

A montagem inclui ainda uma válvula de três vias adicional que permite a limpeza da linha de entrada dos reagentes no reactor, fazendo circular por ela o azoto admitido pelo topo.

### 2.1.5 - Microscópio electrónico e sistemas de microanálise associados

As observações morfológicas foram feitas num microscópio electrónico de varrimento Jeol JSM-35C existente no Centro de Metalurgia e Ciência dos Materiais da Universidade do Porto e que pode funcionar numa grande gama de ampliações (10x a 180000x). O equipamento permite obter imagens topográficas e de composição (número atómico médio) com resoluções da ordem dos 10 nm e 0,1  $\mu$ m, respectivamente.

É também possível proceder à microanálise qualitativa e quantitativa graças a dois sistemas associados - um espectrómetro de dispersão de comprimentos de onda (Jeol JCS-35) e um espectrómetro de dispersão de energias (Tracor TN 2000) - sendo detectáveis todos os elementos da tabela periódica desde o boro (número atómico = 5) até ao urânio (número atómico = 92). A re-

solução é normalmente da ordem dos microns.

Seleccionando uma banda estreita de comprimentos de onda ou energias correspondente à emissão característica de um elemento pode formar-se no microscópio uma imagem de significado fundamentalmente qualitativo da distribuição desse elemento numa área da amostra ou ao longo de um perfil.

### 2.1.6 - Equipamento de difracção de raios-X

A difracção de raios-X foi a técnica utilizada para a identificação em algumas amostras das fases cristalinas presentes. Este trabalho foi levado a efeito num difractómetro Philips PW 1130/00, com detecção fotográfica, da Direcção Geral de Geologia e Minas (Porto) e usando radiação de  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda=1,790 \text{ \AA}$ ) ou de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,541 \text{ \AA}$ ).

A interpretação dos resultados foi realizada por comparação dos valores de espaçamento e de intensidade das riscas obtidas na película fotográfica com os compilados pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*.

## 2.2 - MATERIAIS

### 2.2.1 - Gases

Todos os gases foram fornecidos pelo Ar Líquido. As suas purezas são mostradas na Tabela 2.1.

### 2.2.2 - Substratos

Foi estudada a deposição de carbono e posterior gasificação em folhas de níquel, de ferro e de uma liga Fe-Cr-Ni.

As folhas de níquel policristalino foram fornecidas por Metals Research Ltd. e têm uma pureza de 99,7%, uma espessura de 0,100 mm e uma área superficial geométrica de 22,4 cm<sup>2</sup>/g (duas faces).

A pureza das folhas de ferro é de 99,5% (Mn=3000 ppm, Si=1000 ppm, C<800 ppm, P<400 ppm, S<500 ppm). Foram adquiridas a Goodfellow Metals, a sua espessura é também 0,100 mm e a área superficial geométrica tem o valor de 25,4 cm<sup>2</sup>/g.

Finalmente, as folhas da liga foram cortadas a partir de um tubo de Sandvik 15 RE 10. A sua composição ponderal é 52,5% Fe, 24,5% Cr, 20,5% Ni, 1,8% Mn, 0,55% Si, 0,12% C. A área superficial geométrica total é 16,5 cm<sup>2</sup>/g e a espessura cerca de 0,15 mm.

Tabela 2.1 - Listagem e pureza dos gases utilizados

Gás	Designação	Composição volumétrica
Azoto	R	$O_2 < 10 \text{ ppm}$ $H_2O < 10 \text{ ppm}$ $H_2 < 5 \text{ ppm}$ $Argon \approx 1000 \text{ ppm}$
Dióxido de carbono	Industrial	$CO_2 > 99,5\%$ $H_2O < 200 \text{ ppm}$ $Ar < 0,5\%$
Dióxido de carbono	N45	$CO_2 > 99,995\%$ $O_2 < 5 \text{ ppm}$ $H_2O < 10 \text{ ppm}$ $N_2 < 30 \text{ ppm}$ $CO < 5 \text{ ppm}$ $H_2 < 0,1 \text{ ppm}$
Hidrogênio	Industrial	$H_2 + D_2 > 99,8\%$ $Ar < 0,5\%$
Hidrogênio	R	$H_2 + D_2 > 99,95\%$ $O_2 < 10 \text{ ppm}$ $H_2O < 10 \text{ ppm}$
Propileno	N25	$C_3H_6 > 99,5\%$

### 2.3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As folhas de níquel e de ferro usadas nas experiências cinéticas foram cortadas com dimensões de aproximadamente 2 cm x 1 cm a partir das peças fornecidas pelos respectivos fabricantes, furadas numa das extremidades, limpas com acetona de forma a remover gordura e impurezas acumuladas, pesadas para determinação da área geométrica e, finalmente, suspensas no braço esquerdo da balança.

No início dos ensaios faz-se passar azoto pelo reactor e pela linha de entrada dos reagentes. De seguida, o forno é aquecido até à temperatura de deposição ( $768 \pm 5$  K para o Ni e  $833 \pm 2$  K para o Fe) e, quando esta estabiliza, são admitidos o propileno e o hidrogénio de modo a que a composição molar da alimentação corresponda a 13%  $C_3H_6$ , 13%  $H_2$  e 74%  $N_2$ . Nestas condições e de acordo com a literatura, produz-se essencialmente carbono filamentar em ambos os casos (48,219). Após obtenção da quantidade de depósito pré-estabelecida, interrompe-se a entrada dos reagentes, faz-se nova limpeza da respectiva linha com passagem de azoto, leva-se o forno à temperatura pretendida e admite-se o agente gasificante ( $CO_2$  ou  $H_2$ ). O fluxo total, tanto na deposição como na gasificação, foi sempre mantido a  $1,6 \times 10^{-4}$  mol/s. No final, a amostra é arrefecida na presença de azoto, retirada do reactor e pesada.

Realizaram-se algumas variantes desta sequência de operações no sentido de determinar a influência de certos tratamentos nas velocidades de reacção. Assim, em algumas experiências, as folhas foram pré-tratadas com  $H_2$  a 973 K durante cerca de 3 h. Nas folhas de ferro, também se estudou o efeito da oxidação prévia com  $CO_2$  a aproximadamente 1043 K seguida ou não de redução.

Obtiveram-se ainda termogramas de gasificação aquecendo as amostras previamente coqueficadas à velocidade constante de 0,1 K/s na presença de  $CO_2$ ,  $H_2$  ou misturas  $CO_2/H_2$  desde a temperatura de deposição ou desde a temperatura ambiente após arrefecimento intermédio com azoto a passar no reactor.

Verificou-se que os depósitos mais espessos em folhas de níquel se destacavam facilmente do metal por simples agitação. Este facto foi aproveitado para efectuar uma série de ensaios de deposição sobre esse material (tal e qual ou previamente lixiviado) e de gasificação na tentativa de tirar conclusões sobre a influência do substrato naqueles processos. Para isso, o pó foi colocado num cesto de sílica. A lixiviação fez-se por tratamento com  $HNO_3$  a 10% à ebulição seguido de lavagem com água para eliminação do ácido e de secagem na estufa.

As folhas da liga de Fe-Cr-Ni foram cortadas com as dimensões aproximadas de 3 cm x 1 cm e reduzidas à temperatura de deposição durante cerca de 1 h, sendo a composição molar da mistura alimentada durante a deposição de 20% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> e 80% N<sub>2</sub>. A gasificação fez-se na presença de CO<sub>2</sub> puro a 1230 ± 2 K. Em qualquer dos casos, o fluxo total foi conservado a 1,7 x 10<sup>-4</sup> mol/s.

Para as observações microscópicas as folhas foram fixadas directamente no porta-amostras com uma cola condutora (prata coloidal) sem necessidade de procedimentos adicionais, nomeadamente qualquer revestimento.

*Melhor é experimentá-lo que julgá-lo,  
mas julgue-o quem não pode experimentá-lo*

*Camões, Os Lusíadas (Canto IX)*

### 3 - RESULTADOS

Na primeira parte deste capítulo apresentam-se alguns resultados experimentais referentes à formação de carbono catalítico por decomposição do propileno que permitem aprofundar observações anteriores feitas em níquel (139, 261) e em ferro (219, 241).

Os depósitos são caracterizados do ponto de vista da reactividade por gasificação a temperatura programada e as suas texturas observadas em microscópio electrónico de varrimento.

São também descritas as características mais importantes e apresentados os parâmetros cinéticos obtidos na gasificação com  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  daqueles depósitos. Mostra-se ainda a influência dos processos de descoqueificação na estrutura e composição das superfícies metálicas.

Finalmente, são referidos os resultados dos ensaios preliminares efectuados na microbalança respeitantes à deposição de carbono pirolítico numa liga Fe-Cr-Ni e à sua gasificação com  $\text{CO}_2$ .

#### 3.1 - DEPOSIÇÃO EM FOLHAS DE NÍQUEL

A formação de carbono catalítico a partir do propileno em níquel foi estudada com bastante pormenor por Figueiredo (139).

Tabela 3.1 - Velocidades de formação de carbono em folhas de níquel na presença de H<sub>2</sub> R sem pré-tratamento  
(P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub>=P<sub>H<sub>2</sub></sub>=0,13 atm)

Designação do ensaio	A <sub>Ni</sub> (cm <sup>2</sup> )	T(°C)	Velocidades de deposição (µg min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )													Máximo*	
			Quantidade depositada (mg)														
			0,5	1	5	10	20	30	40	50	60	70					
GANIHI/B1	3,81	497	86	92	112	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	116 (8,5)
GANIHI/F	3,87	498	68	80	100	107	92	81	-	-	-	-	-	-	-	-	107 (10)
GANIHI/I	3,80	497	67	82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GANIHI/J	3,89	498	64	74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GANIHI/K	3,70	499	63	74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GANIHI/L	3,66	499	65	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GANIHI/M	3,75	500	80	96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GANIHI/N	3,78	497	78	82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GANIDC/B	3,74	496	63	78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DENI/5	3,94	500	54	79	106	106	95	87	87	77	73	73	73	73	73	73	108 (12)
DENI/6	3,71	500	76	86	110	112	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	113 (8,8)
DENI/7	3,84	500	50	75	118	122	108	97	87	83	83	83	83	83	83	83	123 (8)
DENI/11	3,79	498	64	74	100	100	90	82	73	71	69	69	69	69	69	69	101 (7,5)

\* Entre parênteses indica-se a quantidade de carbono depositada em miligramas correspondente ao máximo

Tabela 3.2 - Velocidades de formação de carbono em folhas de níquel na presença de H<sub>2</sub> Industrial sem pré-tratamento  
( $P_{C_3H_6} = P_{H_2} = 0,13 \text{ atm}$ )

Designação do ensaio	A <sub>Ni</sub> (cm <sup>2</sup> )	T (°C)	Velocidades de deposição (µg min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )												Máximo*	
			Quantidade depositada (mg)													
			0,5	1	5	10	20	30	40	50	60	50	60			
GANIDC/2	3,83	497	95	104	111	111	111	111	111	111	84	-	-	-	111	[2,5-21]
GANIDC/3	3,88	500	54	69	87	106	106	106	106	141	122	-	-	-	141	[17-28]
GANIDC/4	3,98	496	96	97	103	103	103	103	103	103	84	-	-	-	103	[3-24,5]
GANIDC/5	3,86	496	37	48	67	83	83	83	83	86	86	-	-	-	86	[15,5->30,5]
GANIDC/6	3,93	493	70	85	112	119	119	119	119	119	106	-	-	-	119	[5,5-24]
GANIDC/7	3,96	499	84	103	121	121	121	121	121	106	106	-	-	-	121	[2-22]
GANIDC/8	3,90	490	68	77	95	115	115	115	115	115	115	-	-	-	115	[8,5->30]
GANIDC/9	3,99	492	80	96	96	96	96	96	96	82	82	-	-	-	96	[1-25,5]
GANIDC/10	3,78	495	93	103	103	103	103	103	103	79	79	-	-	-	103	[1-19,5]
GANIDC/11	3,86	495	89	96	107	107	107	107	107	86	86	-	-	-	107	[1,5-18]
GANIDC/12	3,80	494	105	105	105	105	105	105	98	88	88	-	-	-	105	[0,5-18,5]
GANIDC/13	3,84	493	73	78	93	93	93	93	93	78	78	-	-	-	93	[3-20]
GANIDC/14	3,92	491	76	78	94	94	94	94	89	85	85	64	-	-	94	[4-19,5]
GANIDC/15	3,78	491	66	76	100	100	100	100	100	90	90	81	70	-	100	[3-23]
GANIDC/16	3,93	495	99	99	99	99	99	99	99	85	85	76	74	70	99	[0,5-20]
GANIDC/17	3,88	494	66	73	91	91	91	91	91	-	-	-	-	-	91	[4,5->20]
GANIDC/19	3,86	490	56	59	79	79	79	79	-	-	-	-	-	-	79	[4->14,5]

Tabela 3.2 (continuação)

Designação do ensaio	* A <sub>NI</sub> (cm <sup>2</sup> )	T(°C)	Velocidades de deposição (µg min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )													
			Quantidade depositada (mg)													
			0,5	1	5	10	20	30	40	50	60	Máximo*				
GANIDC/21	3,94	490	40	65	143	143	-	-	-	-	-	-	-	-	-	143 [4,5->11,5]
GANIDC/22	3,75	497	93	103	103	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	103 [1->5]
GANIDC/24	3,89	490	43	64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GANIDC/25	4,02	494	40	50	78	110	110	110	-	-	-	-	-	-	-	110 [8,5->30]
GANIDC/26	3,84	493	68	82	82	82	82	82	78	-	-	-	-	-	-	82 [1-33,5]
GANIDC/27	3,86	493	76	85	94	101	-	-	-	-	-	-	-	-	-	101 [9->15]
GANIDC/28	3,85	492	81	83	89	89	83	81	-	-	-	-	-	-	-	89 [2,5-16]
GANIDC/29	3,70	493	96	96	96	96	88	-	-	-	-	-	-	-	-	96 [0,5-15]
GANIDC/31	3,82	492	86	86	86	86	78	-	-	-	-	-	-	-	-	86 [0,5-13]
GANIDC/33	3,82	490	80	87	93	93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	93 [3->10]
GANIDC/34	3,70	490	74	84	86	90	90	77	72	63	-	-	-	-	-	90 [6-28,5]
GANIDC/35	3,71	490	92	92	92	92	78	-	-	-	-	-	-	-	-	92 [0,5-15]
GANIDC/36	3,77	490	88	88	88	88	85	-	-	-	-	-	-	-	-	88 [0,5-11,5]
GANIDC/37	3,76	490	93	93	93	93	80	-	-	-	-	-	-	-	-	93 [0,5-11]
GANIDC/38	3,76	490	84	97	97	97	87	-	-	-	-	-	-	-	-	97 [1-13,5]
GANIDC/39	3,67	490	71	94	94	94	87	-	-	-	-	-	-	-	-	94 [1-18]
GANIDC/40A	3,66	495	77	91	111	111	102	-	-	-	-	-	-	-	-	111 [5-17]

\* Entre parênteses referem-se os intervalos correspondentes ao carbono depositado em miligramas nos quais as velocidades são constantes

Aqui pretendeu-se sobretudo examinar a influência no processo do tratamento prévio das folhas com hidrogênio. Com esse objectivo seleccionaram-se condições ( $T=768 \pm 5$  K;  $P_{C_3H_6}=P_{H_2}=0,13$  atm) para as quais o carbono filamentar é a forma predominante nos depósitos e a difusão de átomos de carbono no metal é o passo controlante no seu desenvolvimento (ver secção 1.5.2.3, em particular a Figura 1.13 e a Tabela 1.6).

As experiências foram executadas na microbalança de um dos três modos seguintes:

- 1- Na presença de  $H_2$  R sem tratamento prévio;
- 2- Na presença de  $H_2$  Industrial sem tratamento prévio;
- 3- Na presença de  $H_2$  Industrial sujeitando as folhas a um pré-tratamento com esse gás a aproximadamente 700 °C (973 K).

As Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 resumem os principais resultados alcançados em cada uma das séries.

Tabela 3.3 - Velocidades de formação de carbono em folhas de níquel na presença de  $H_2$  Industrial ( $P_{C_3H_6}=P_{H_2}=0,13$  atm) com pré-tratamento nesse gás

Designação do ensaio	$A_{Ni}$ ( $cm^2$ )	T(°C)	Velocidades de deposição ( $\mu g \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )			
			Quantidade depositada (mg)			Máximo*
			0,1	0,5	1	
GANIHI/A	3,83	496	32	84	88	99 [1,8-→4,8]
GANIDC/A	3,82	497	45	87	93	104 [2,15-→4,75]
GANIDCHI/A	3,73	499	42	94	96	100 [1,85-→4,85]

\* Entre parênteses mostram-se os intervalos correspondentes à quantidade de carbono depositada em miligramas nos quais as velocidades são constantes

### 3.1.1 - Características cinéticas

O níquel é um catalisador extremamente activo para a formação de carbono podendo obter-se depósitos muito espessos ao fim de um tempo ... relativamente curto como se observa na Fotografia 1. Durante o arrefecimento verificou-se que as placas do depósito se destacaram parcialmente da folha e que, além disso, uma delas enrolou sobre si própria, dando origem ao aspecto pouco usual mostrado.

A Figura 3.1 representa a curva de deposição correspondente à amostra da Fotografia 1 (ensaio DENI/7), notando-se que no momento da interrupção da admissão dos gases reagentes a velocidade é ainda bastante elevada o que leva a supor que se está ainda longe de um possível limite para a quantidade de carbono depositada.

Outra característica emergente da Figura 3.1 é o facto da velocidade de formação de carbono diminuir gradualmente após um período inicial de aceleração, passando portanto por um máximo bem definido. A desactivação resulta provavelmente do desenvolvimento de carbono encapsulante que, bloqueando os centros activos, impede o crescimento dos filamentos. Este tipo de comportamento é comum a todos os ensaios efectuados nas mesmas condições, isto é, na presença de hidrogénio *R* e sem redução prévia (ver Tabela 3.1).

Os valores de velocidade não são inteiramente reproduzíveis (desvios padrão relativos à média entre 6% e 14%, este último para quantidades depositadas pequenas), como se vê na Figura 3.2 onde se representa o intervalo [velocidade média  $\pm \sigma$ ] ( $\sigma$ =desvio padrão) para as treze experiências consideradas em função do carbono depositado.

A energia de activação envolvida no processo que é da ordem dos 138 kJ/mol (248) poderia levar a pensar que as diferenças são causadas pelas pequenas variações de temperatura de ensaio para ensaio (máximo de 4 K). De facto, um cálculo simples permite afirmar que a elevação da temperatura de 769 K para 773 K corresponderá um aumento de velocidade de 11,8%. Se todas as velocidades forem referidas à temperatura média de 771 K (498 °C) usando o citado valor da energia de activação consegue-se melhorar a dispersão dos resultados em mais de 40% para os depósitos maiores do que o correspondente ao máximo, como seria de esperar. No entanto, o mesmo não acontece à esquerda do máximo onde os valores de velocidade apresentam desvios padrão muito semelhantes, em termos absolutos, aos obtidos sem fazer a mencionada correcção.

Isto prova que aquela explicação não é por si só suficiente.

Tendo em atenção que as dispersões mais significativas ocorrem no período de aceleração, associado à fragmentação progressiva do metal para pro-

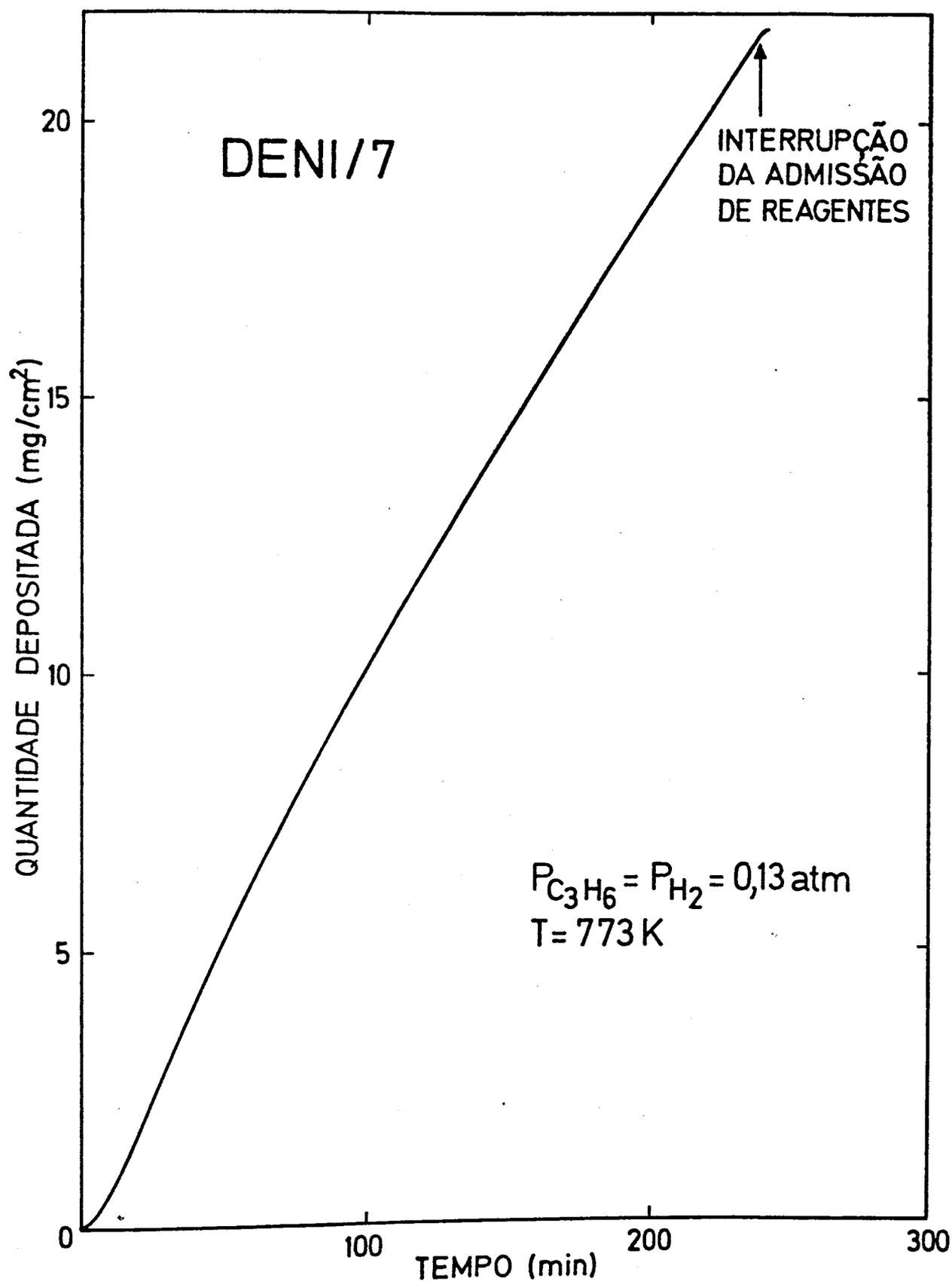


Figura 3.1 - Curva de deposição em níquel sem pré-tratamento e na presença de hidrogênio  $R$  (ensaio DENI/7)

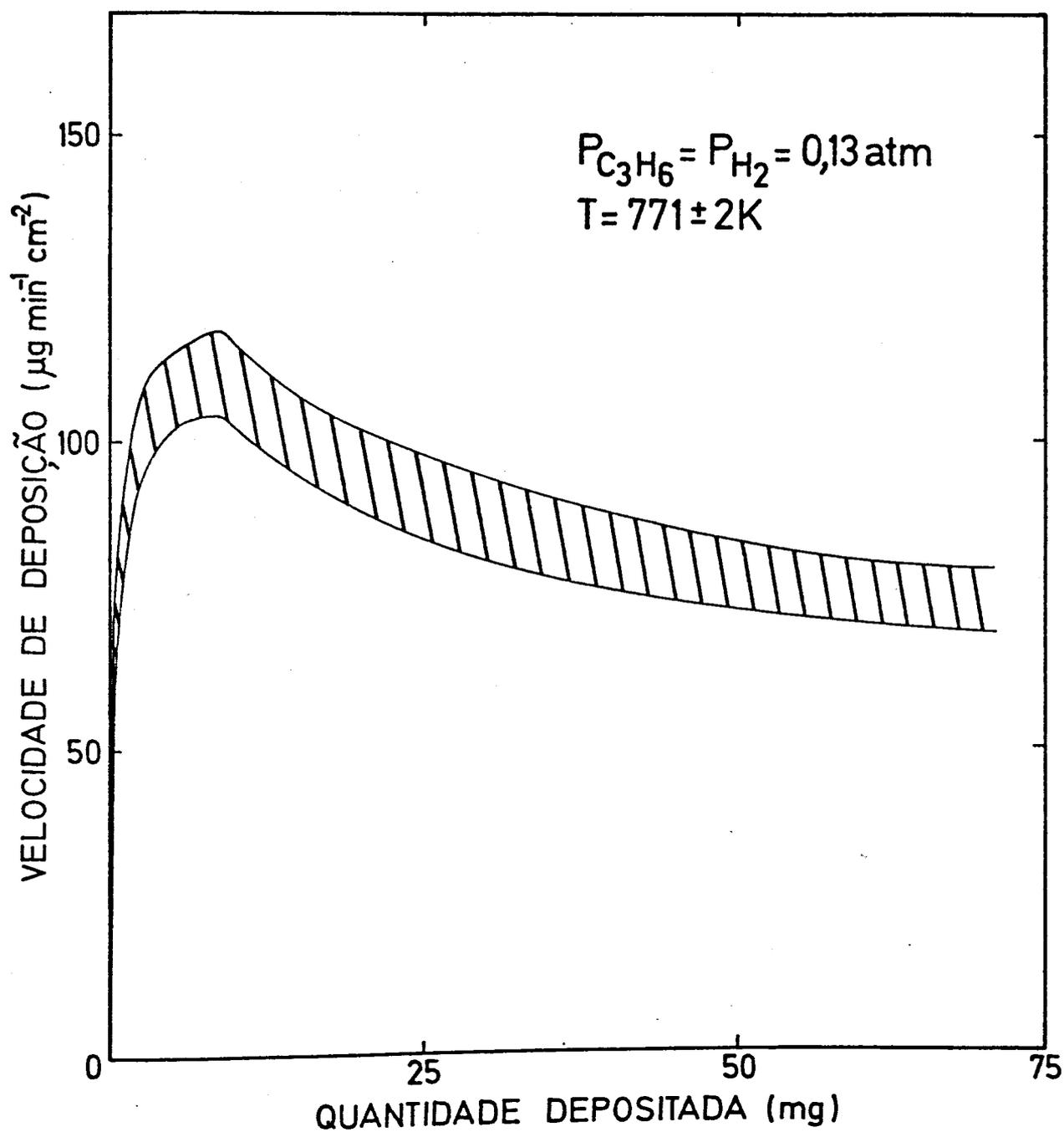


Figura 3.2 - Irreproduzibilidade das velocidades de deposição em níquel na presença de hidrogênio *R* e sem pré-tratamento

dução das cristalites necessárias ao crescimento dos filamentos, parece ser legítimo concluir que as irreprodutibilidades observadas estão intimamente ligadas à maior ou menor facilidade com que esse processo se realiza. Ora, é impossível garantir que haja um mínimo de igualdade estrutural entre os vários espécimes, por exemplo no que diz respeito à rugosidade e à densidade de defeitos superficiais, factores que têm uma influência decisiva naqueles períodos iniciais da deposição (266).

O tempo que decorre desde a admissão dos reagentes ao início do crescimento do carbono (não representado na Figura 3.1) é de cerca de 2 min, valor comum às três séries de experiências. Pensa-se que esse período não corresponde verdadeiramente a um tempo de indução, mas sim ao tempo necessário para a chegada daqueles gases à zona da amostra na parte inferior do reactor. A ausência de períodos de indução na deposição em folhas de níquel a partir de misturas  $C_3H_6/H_2$  foi referida anteriormente por Figueiredo e Trimm (248).

A execução de um grande número de experiências de formação de carbono na presença de  $H_2$  Industrial sem pré-tratamento (ver Tabela 3.2), permite concluir que há também nestas condições uma dispersão relativamente importante dos resultados obtidos, atingindo mesmo os desvios padrão das velocidades no início da deposição grandezas ligeiramente superiores a 20% em relação às médias. Por exemplo, na Figura 3.3 representam-se os máximos de velocidade dos vários ensaios considerados na Tabela 3.2, corrigidos para a temperatura média de 768 K (495 °C) através da energia de activação aceite para o processo, 138 kJ/mol (248). Mostra-se ainda a média ( $106 \mu g \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) e o desvio padrão ( $14 \mu g \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) ligados àquele conjunto de valores.

O pequeno número de experiências realizadas com pré-tratamento das folhas em  $H_2$  Industrial (apenas três) não permite tirar conclusões definitivas sobre a influência dessa operação na reprodutibilidade, caso exista alguma, embora se possa afirmar que os resultados apresentados na Tabela 3.3 são bastante concordantes uns com os outros.

A relação entre a velocidade de deposição e a quantidade de carbono formada é mostrada na Figura 3.4 para as três séries de experiências anteriormente referidas. As curvas foram obtidas a partir das médias dos valores encontrados em todos os ensaios após correcção para a temperatura de 768 K (495 °C) e podem ser consideradas típicas dos comportamentos observados.

Não se notam diferenças significativas entre as velocidades máximas atingidas, sendo estas em todos os casos próximas dos  $100 \mu g \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , valor também semelhante ao encontrado por Figueiredo (139,255) no mesmo sistema (confrontar com a Figura 1.13).

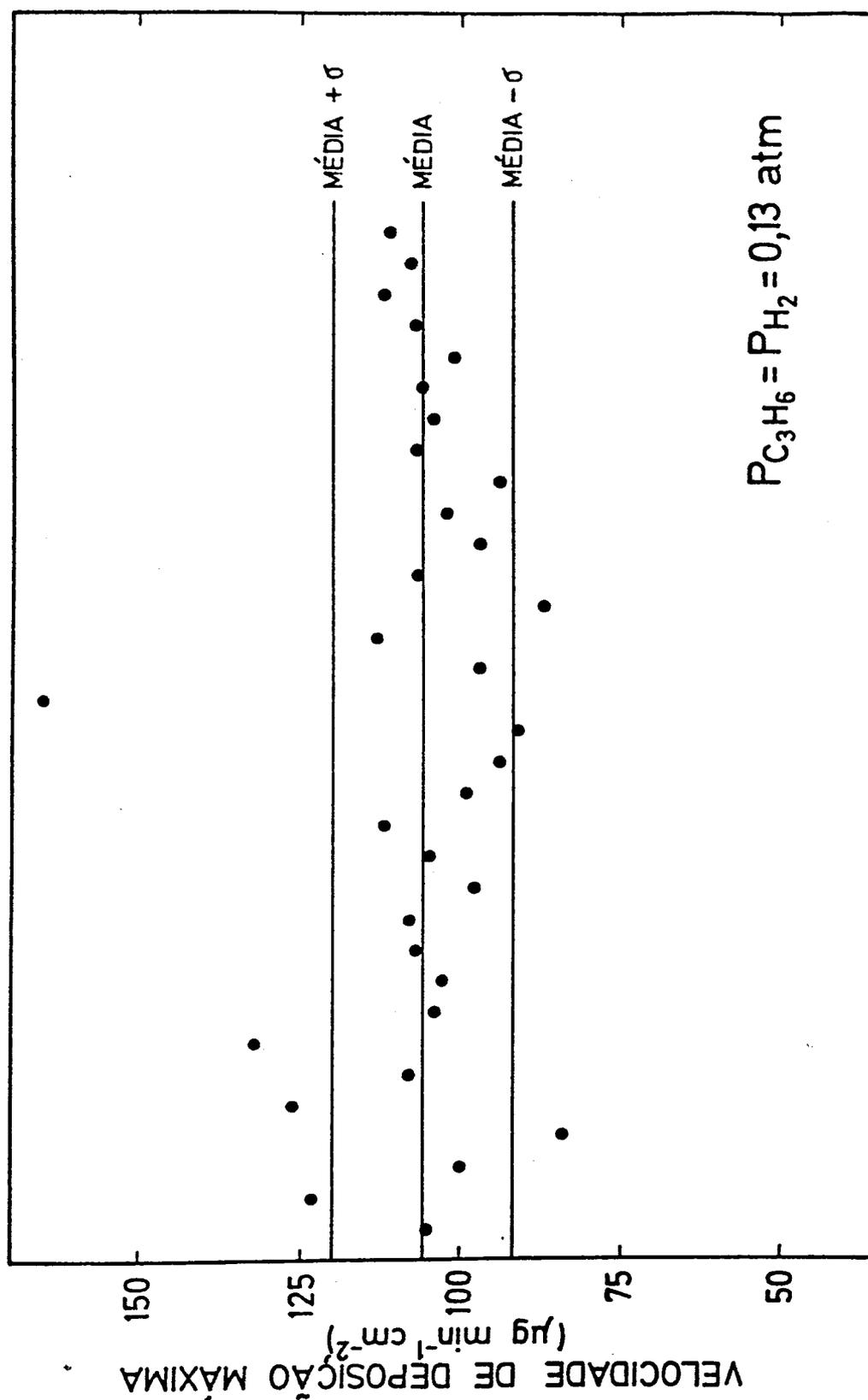


Figura 3.3 - Velocidades de deposição máxima a 768 K em níquel com  $H_2$  Industrial presente e sem pré-tratamento das folhas

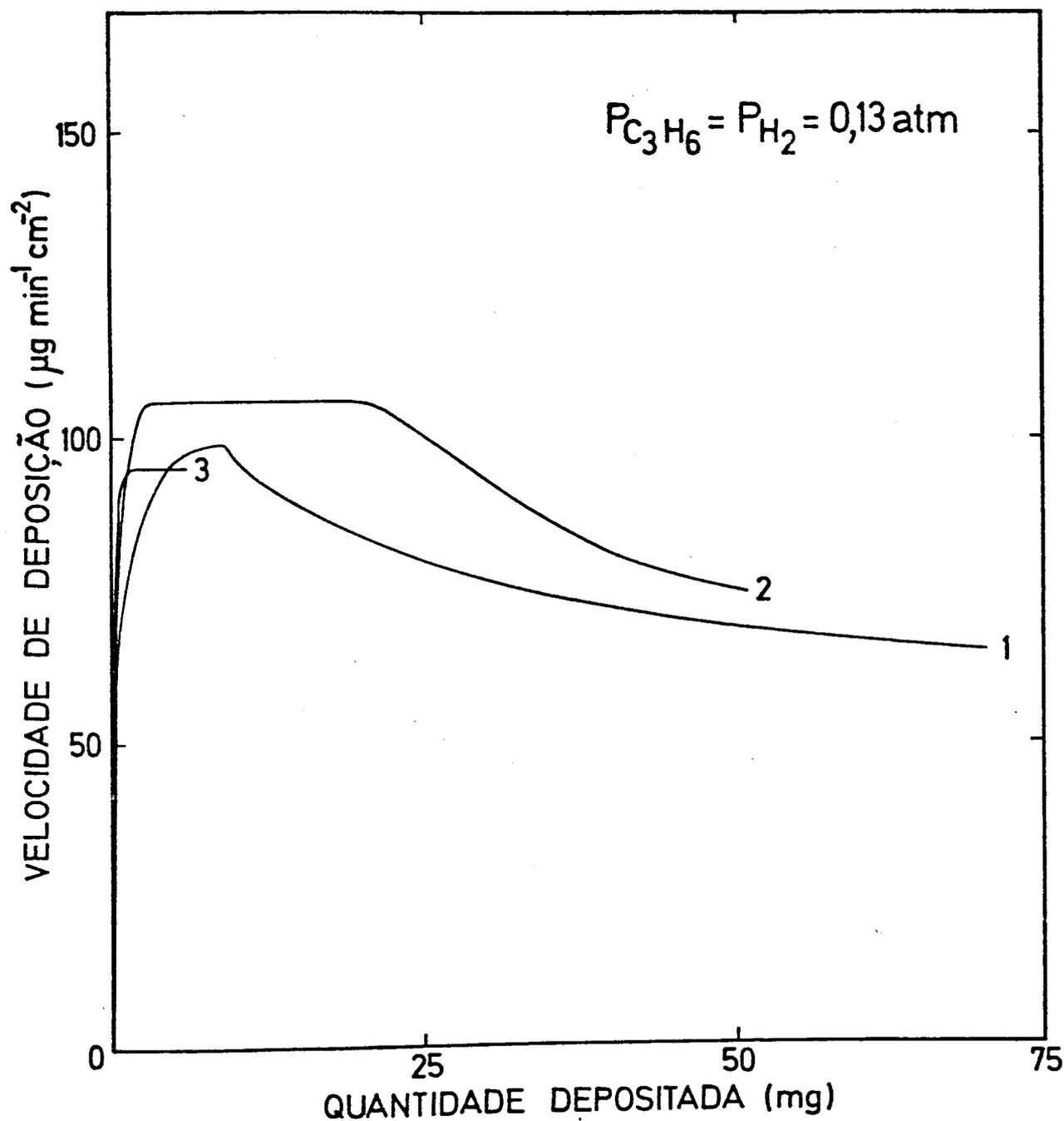


Figura 3.4 - Relação entre a velocidade de deposição a 768 K em níquel com o tamanho do depósito obtido a partir de misturas propileno / hidrogênio (1- $\text{H}_2$  R, 2- $\text{H}_2$  Industrial, 3- $\text{H}_2$  Industrial com pré-tratamento neste gás)

A evolução das curvas à direita do máximo é do mesmo modo idêntica, no meadamente no que diz respeito à tendência para a estabilização da velocidade, fenómeno observado quando o depósito atinge proporções consideráveis.

No entanto, é possível distinguir algumas diferenças essenciais. Assim, a deposição em presença de  $H_2$  Industrial conduz sempre a períodos extensos em que a velocidade de deposição é constante, em contraste com o que se passa quando o processo é realizado com  $H_2 R$ , situação em que ela passa por um máximo bem definido entre 2 e 3  $mg/cm^2$  de carbono depositado e correspondente a um tempo à volta dos 25 min. Por outro lado, na formação de carbono a partir de misturas  $C_3H_6/H_2$  Industrial e na grande maioria dos ensaios executados (trinta e um em trinta e seis), os períodos aceleratórios são bastante mais curtos e, conseqüentemente, a velocidade máxima (neste caso constante durante um tempo relativamente longo) é atingida para quantidades de depósito substancialmente menores.

A comparação entre as curvas 2 e 3 da Figura 3.4 revela que o pré-tratamento em  $H_2$  Industrial não tem nenhuma influência marcante na deposição, pelo menos no período inicial de aceleração, único que foi objecto de análise nesta circunstância.

### 3.1.2 - Período aceleratório

Os resultados obtidos directamente das experiências, isto é, a quantidade de carbono depositada por unidade de área geométrica das folhas ( $w_c$ ) em função do tempo ( $t$ ), foram analisados no período aceleratório no sentido de tentar correlacioná-los por um expressão do tipo  $w_c = k t^p$ .

Apesar da existência das já referidas irreprodutibilidades, é possível discriminar dois regimes sucessivos. No início do processo os valores testados ajustam bastante bem à expressão acima com  $p=2$  como se mostra nas Figuras 3.5, 3.6 e 3.7 para as três séries de experiências realizadas. A partir de determinado instante ( $t_i$ ) o valor de  $p$  diminui gradualmente tendendo para a unidade à medida que se aproximam as condições para as quais se atinge a velocidade máxima de formação de carbono.

As rectas de ajuste apresentadas nas Figuras 3.5, 3.6 e 3.7 foram traçadas apenas até ao limite associado à mudança de regime assinalada atrás, pelo que a sua observação permite ter uma ideia do tempo ao fim do qual ela ocorre ( $t_i$ ) bem como da quantidade depositada correspondente.

Pode concluir-se que, apesar de em termos médios os valores de  $t_i$  serem inferiores quando a deposição é levada a efeito na presença de  $H_2$  Industrial, as diferenças não são muito significativas.

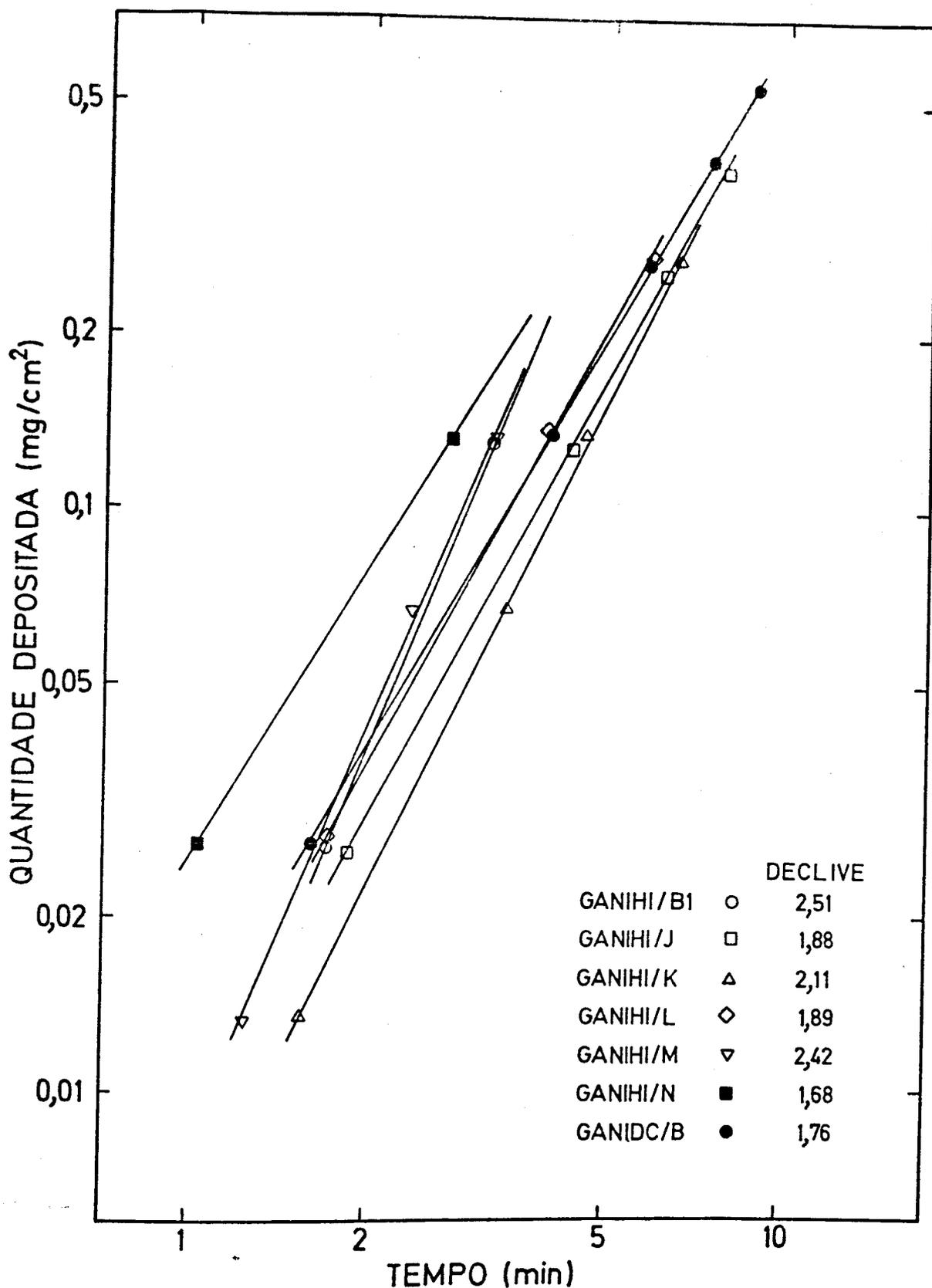


Figura 3.5 - Análise do período aceleratório na deposição em níquel na presença de  $\text{H}_2$  R e sem pré-tratamento

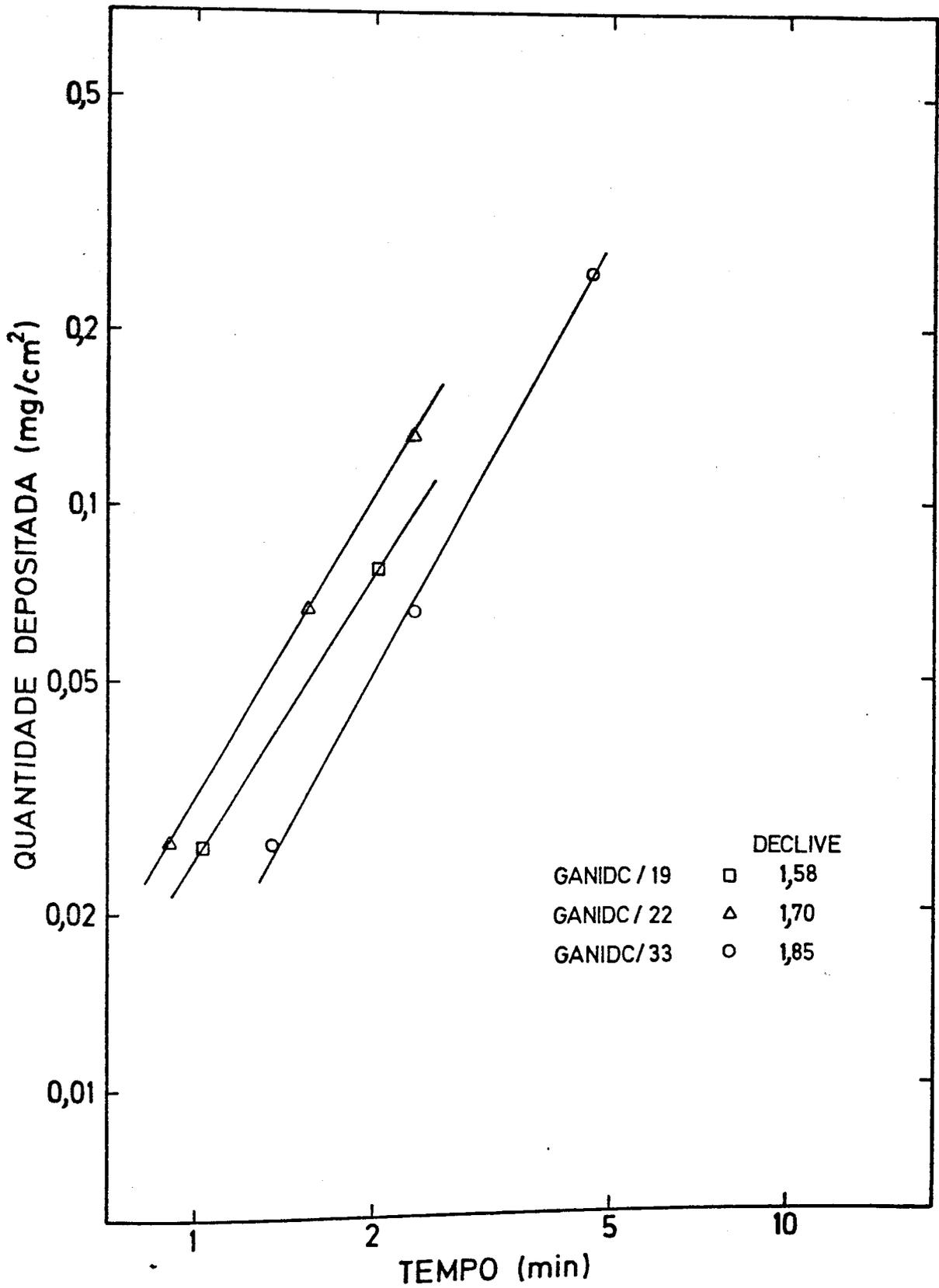


Figura 3.6 - Análise do período aceleratório na deposição em níquel na presença de  $\text{H}_2$  Industrial e sem pré-tratamento

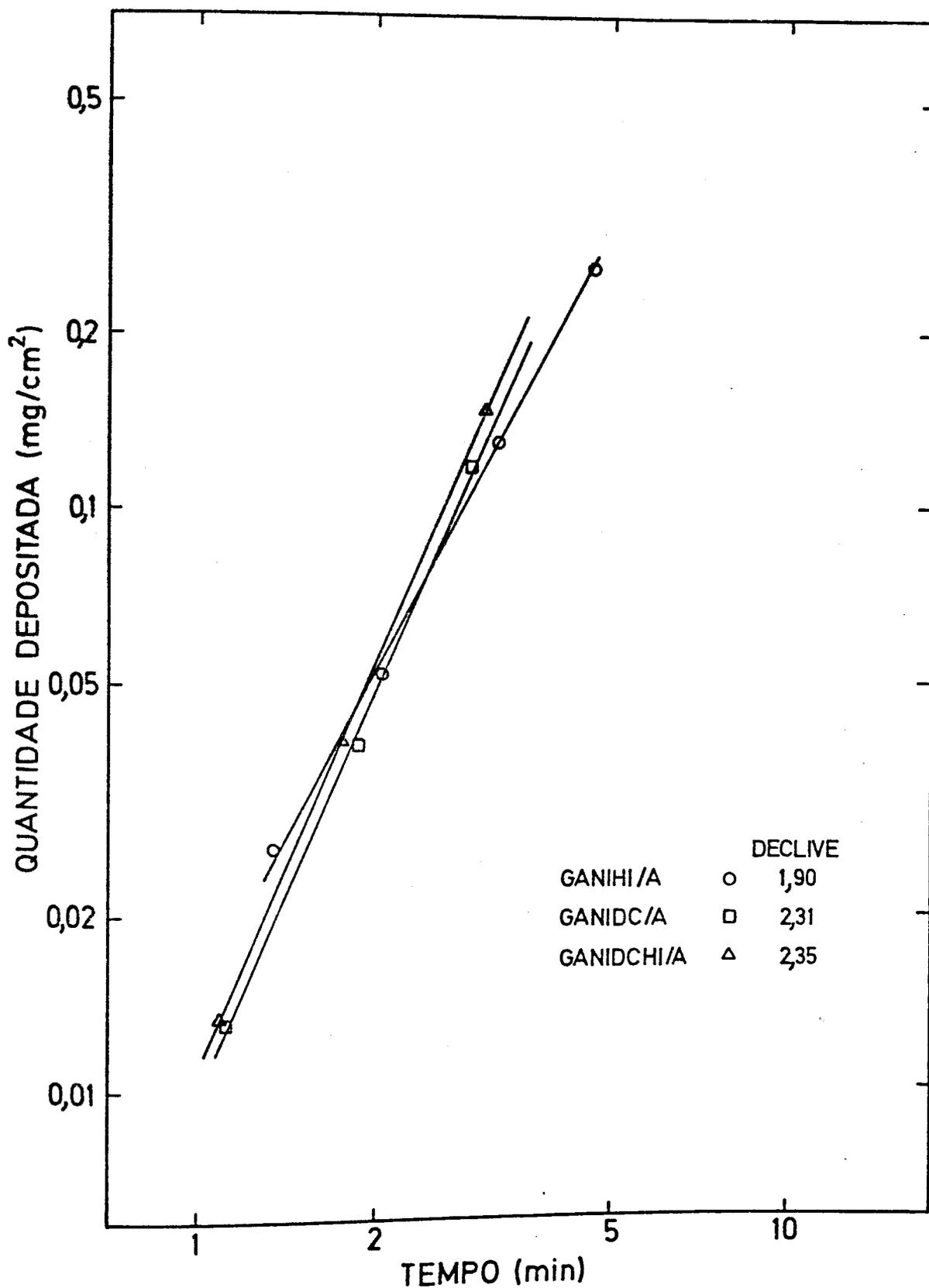
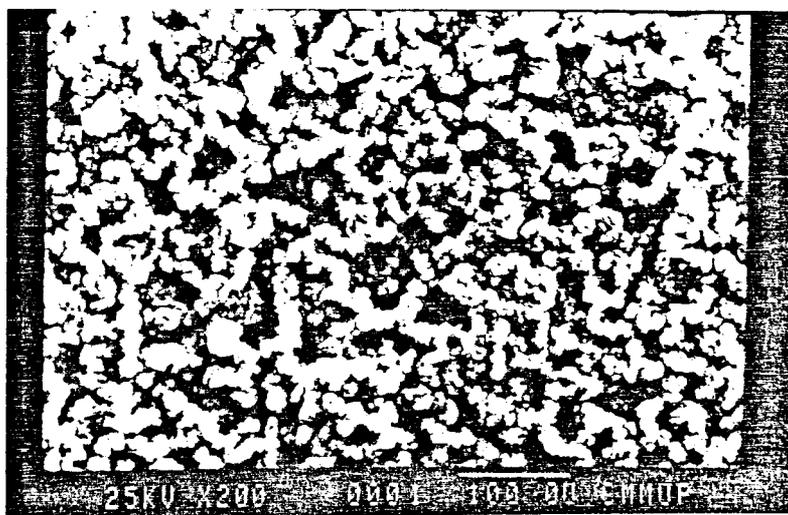


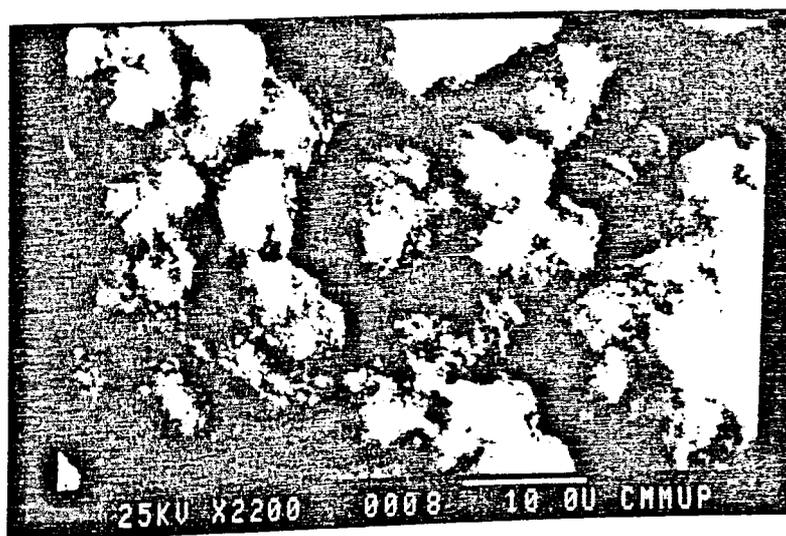
Figura 3.7 - Análise do período aceleratório na deposição em níquel na presença de H<sub>2</sub> Industrial e com pré-tratamento neste gás



Fotografia 1 - Aspecto macroscópico de um grande depósito de carbono em folha de níquel ( $21,7 \text{ mg/cm}^2$ )



Fotografia 2 - Distribuição do depósito de carbono em folha de níquel ( $2,8 \text{ mg/cm}^2$ )



Fotografia 3 - Morfologia do depósito de carbono em folha de níquel ( $2,8 \text{ mg/cm}^2$ )

### 3.1.3 - Morfologia de depósitos e superfícies

Para o exame da textura dos depósitos de carbono em níquel utilizou-se um microscópio electrónico de varrimento.

Embora não tenha havido oportunidade de visualizar em pormenor as características dos filamentos de carbono devido à dificuldade em obter imagens nítidas para ampliações superiores a cerca de 10000 x, o estudo realizado tornou possível a observação de alguns aspectos de interesse.

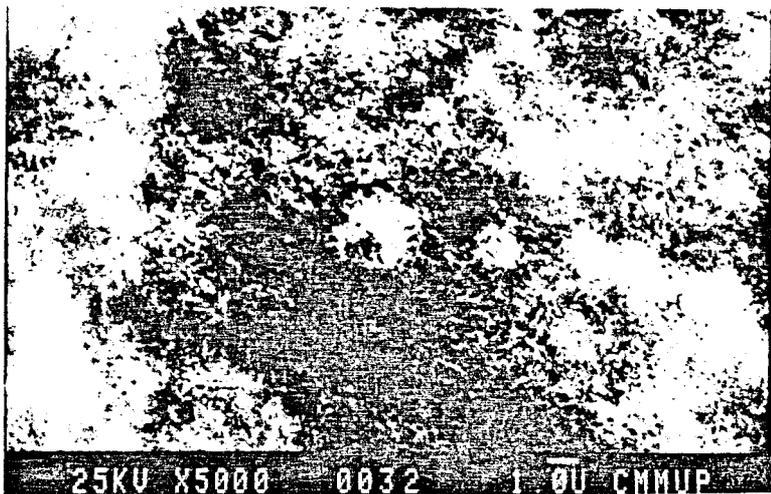
Na Fotografia 2, correspondente a uma ampliação relativamente pequena, nota-se que o depósito não se distribui uniformemente sobre a superfície da folha e que as zonas de maior desenvolvimento circundam outras em que o carbono formado é menos abundante. Esta particularidade resulta, segundo se presume, do crescimento preferencial ao longo dos limites de grão. De facto, as dimensões dos grãos são  *grosso modo*  semelhantes às das regiões com menor quantidade de depósito.

A Fotografia 3 mostra que os depósitos de carbono apresentam a forma de novelos constituídos por numerosos filamentos extremamente finos. Analisando fotografias obtidas com grande ampliação, estimaram-se diâmetros variáveis entre cerca de 0,05 e 0,1  $\mu\text{m}$  tendo-se verificado ainda que o aparecimento de filamentos com dimensões na zona superior da gama era relativamente pouco frequente.

Desde os períodos iniciais da formação de carbono que os filamentos apresentam diâmetros mais ou menos invariáveis (Fotografia 4), o que prova que o seu crescimento se dá exclusivamente na direcção axial.

A existência de partículas de níquel disseminadas nos depósitos foi confirmada por microanálise qualitativa. A Fotografia 5 representa a massa filamentar sujeita a análise, escolhida com esse objectivo por se ter desenvolvido no rebordo do buraco usado para suspender a amostra na microbalança. Elimina-se assim o mais possível a influência da radiação emitida pela própria folha. A Fotografia 6, conseguida após um tempo de exposição de aproximadamente 10 min, fornece uma imagem da distribuição de níquel. As zonas em que a película foi mais impressionada são aquelas para as quais a emissão é mais intensa e, portanto, correspondem às áreas de maior concentração naquele elemento. Apesar do contraste não ser muito acentuado em consequência da irregularidade da zona examinada e da provável detecção de raios-X provenientes de outros pontos da amostra, é claramente perceptível a presença de quantidades significativas de níquel nos filamentos de carbono.

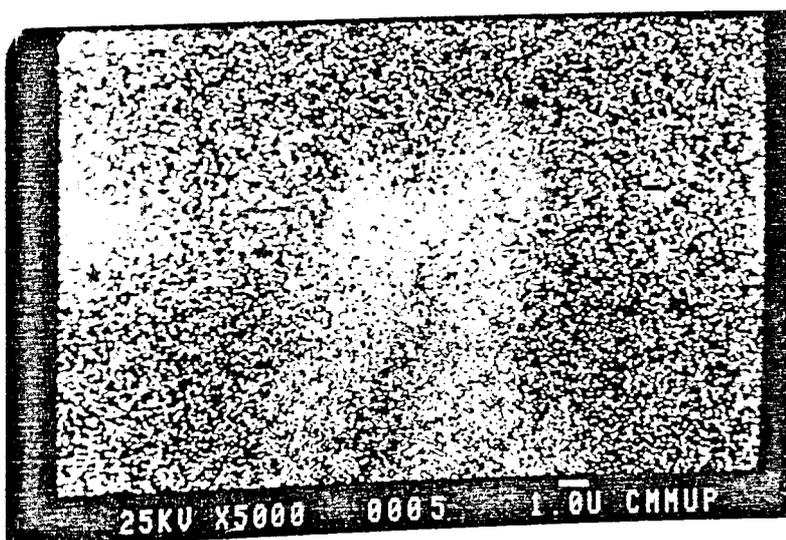
A imagem de electrões retrodifundidos (imagem de composição) da Fotografia 7 correspondente a um depósito extremamente pequeno ( $0,05 \text{ mg/cm}^2$ ) mostra que o carbono (de menor número atómico e, portanto, associado às zonas



Fotografia 4 - Morfologia do depósito de carbono em folha de níquel  
(0,2 mg/cm<sup>2</sup>)



Fotografia 5 - Filamentos de carbono em folha de níquel



Fotografia 6 - Mapa de raios-X do níquel na zona apresentada na Fotografia 5

mais escuras) se concentra preferencialmente ao longo das fronteiras de grão logo desde o início do processo, facto que foi confirmado por observação em microscópio óptico.

Saliente-se a propósito que nas folhas de níquel originais os grãos são perfeitamente distinguíveis no microscópio electrónico sem necessidade de efectuar qualquer tratamento metalográfico já que se depara com reentrâncias nítidas coincidentes com os respectivos limites (Fotografia 8). Essas fracturas intercristalinas e, de um modo geral, a estrutura das superfícies não se modificam apreciavelmente após tratamento com hidrogénio a 973 K durante cerca de 3 h, o que está de acordo com a verificação experimental de que esta operação não influencia as velocidades de deposição.

#### 3.1.4 - Formação de carbono sobre depósitos previamente obtidos em folhas de níquel e separados destas

Se é verdade que pequenas partículas metálicas estão espalhadas pelos depósitos em consequência da formação de carbono filamentar deve ser possível conseguir deposição sobre esse material, previamente separado da folha que lhe serviu de substrato. Isto foi constatado experimentalmente em vários ensaios realizados.

A curva de deposição obtida num deles (DENI/9) está representada na Figura 3.8. Nesta experiência utilizou-se uma quantidade inicial de carbono de 7,5 mg proveniente do ensaio DENI/7.

Não se observou a existência de período de indução e o de aceleração é muito curto durando apenas cerca de 4 min ao fim dos quais a quantidade de carbono depositada foi de 0,35 mg. Neste instante a velocidade é máxima, caindo depois drasticamente para valores relativamente pequenos como se nota na Figura 3.9 que apresenta a respectiva evolução.

Entretanto, uma porção do depósito formado no ensaio DENI/5 foi lixiviada com  $\text{HNO}_3$  a 10% à ebulição, lavada abundantemente com água quente para eliminação do ácido e seca na estufa. Com este procedimento consegue-se a remoção do níquel, facto confirmado por microanálise nos sistemas acoplados ao microscópio electrónico.

Para efeitos comparativos, tentou-se depositar carbono nas mesmas condições sobre 7 mg desse material tendo sido o resultado negativo, como seria de esperar. Efectivamente, apenas se notou um aumento de peso de 0,1 mg a uma velocidade extremamente baixa ( $\sim 2 \mu\text{g}/\text{min}$ ), parando de modo definitivo ao fim de cerca de 95 min. Esta pequena deposição pode ter origem em partículas de níquel residual existentes quer no substrato de carbono quer no próprio cestos de sílica que o contem em consequência de uma limpeza imperfeita após ex-



Fotografia 7 - Imagem de electrões rectrodifundidos de um depósito muito pequeno ( $0,05 \text{ mg/cm}^2$ ) em folha de níquel



Fotografia 8 - Superfície da folha de níquel original



Fotografia 9 - Superfície da folha de níquel após um ciclo de deposição/galvanização

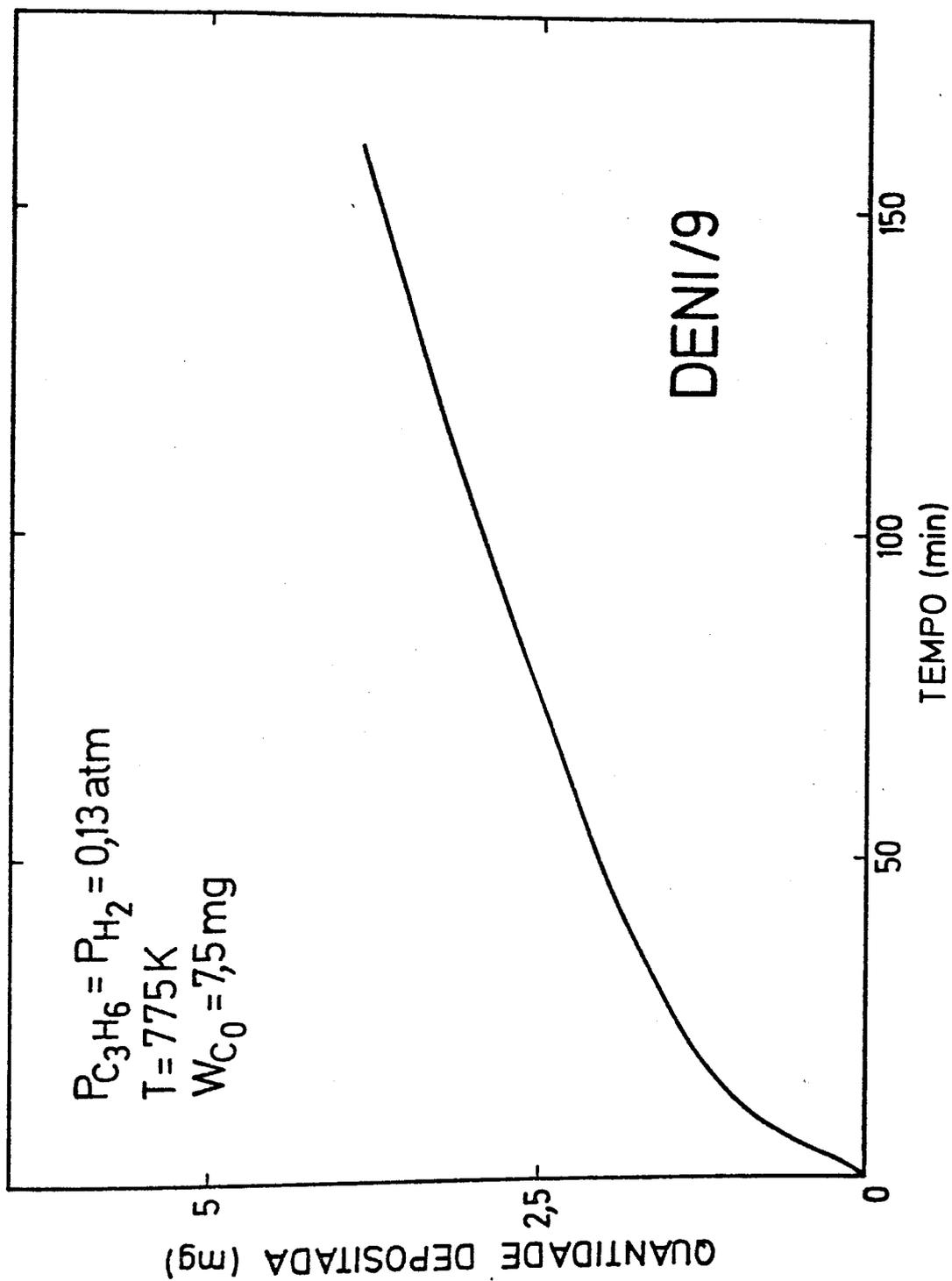


Figura 3.8 - Curva de deposição sobre parte do depósito previamente obtido em folha de níquel e separado desta

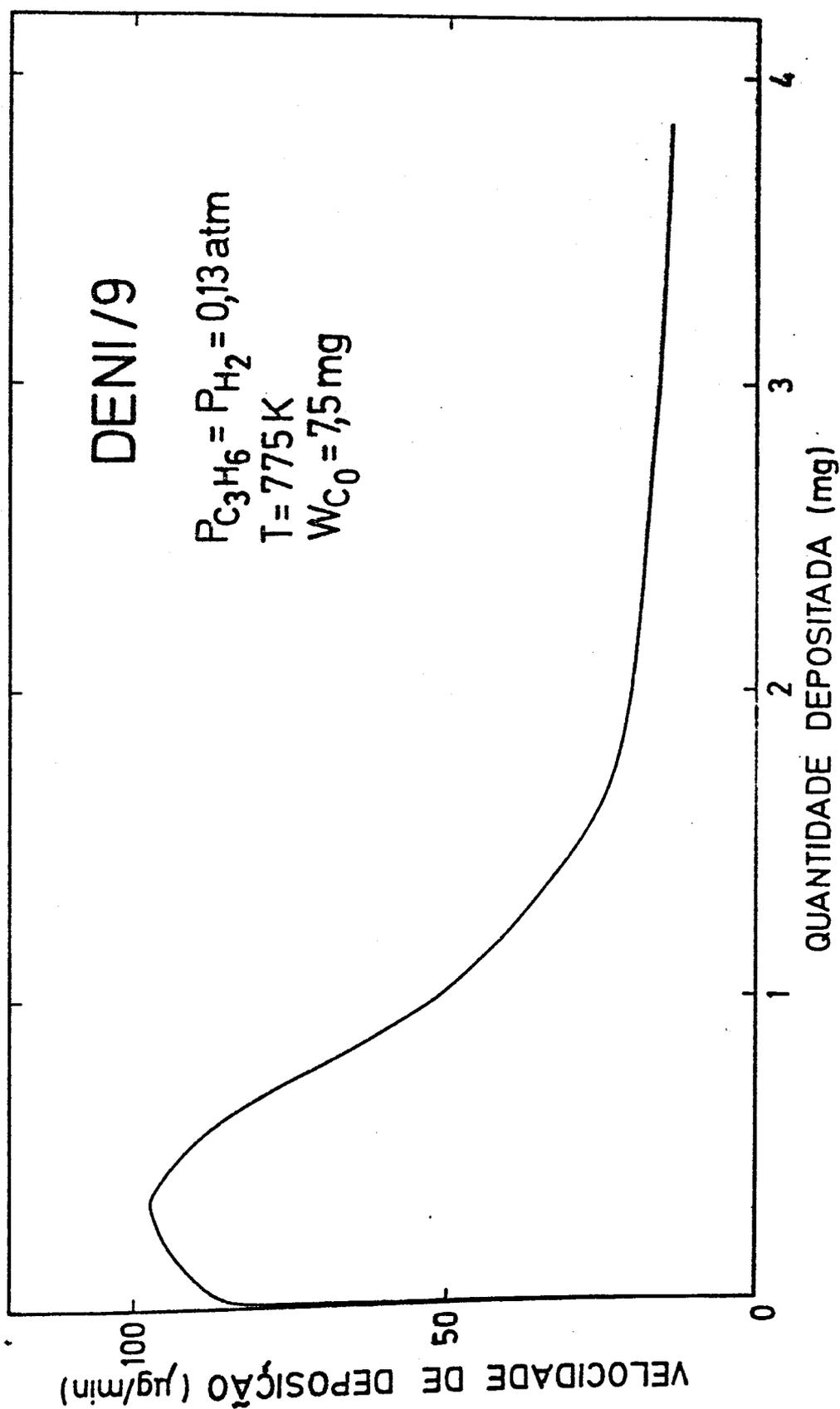


Figura 3.9 - Velocidades de formação de carbono sobre depósito obtido em folha de níquel e separado desta

periências anteriores.

### 3.1.5 - Ciclos deposição/gasificação

Analizou-se também o comportamento cinético numa série de três ciclos de deposição/gasificação sobre a mesma folha de níquel (ensaios GANIHI/B1, GANIHI/B2 e GANIHI/B3).

As deposições foram levadas a efeito na presença de misturas propileno/hidrogênio  $R$  nas condições usuais ( $P_{C_3H_6}=P_{H_2}=0,13$  atm e  $T=771\pm 2$  K).

Em cada ciclo depositou-se um pouco mais de 10 mg de carbono, posteriormente gasificado com hidrogênio  $R$  ( $P_{H_2}=0,5$  atm) a  $904\pm 1$  K. Após esta operação a folha foi reutilizada no ciclo seguinte.

Os resultados obtidos para a gasificação serão relatados mais à frente. Contudo, refira-se desde já que não foi possível remover todo o depósito em tempo razoável por razões que serão depois detalhadas e que se ligam com o aparecimento de uma forma de carbono menos reactiva que acompanha o carbono filamentar. Alternativamente, poderia usar-se um reagente gasificante de maior eficiência como o vapor de água ou o dióxido de carbono, mas qualquer deles introduz alterações na composição das superfícies devidas à oxidação do metal.

Assim, as curvas de deposição referentes aos segundo e terceiro ensaios da sequência e reproduzidas na Figura 3.10 não partem da origem mas sim dos pontos correspondentes a 0,20 e 0,29 mg/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

A representação das velocidades de deposição normalizadas pela área geométrica da folha (Figura 3.11) mostra o seu aumento gradual de ciclo para ciclo, que é mesmo bastante grande do primeiro para o segundo. A Tabela 3.4 apresenta as velocidades máximas obtidas bem como os tempos necessários para as atingir e as quantidades depositadas associadas.

Tabela 3.4 - Velocidades máximas de formação de carbono nos três ciclos de deposição/gasificação

Designação do ensaio	Velocidade máxima de deposição ( $\mu\text{g min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )	t máximo (min)	$W_c$ máximo (mg)
GANIHI/B1	116	22,9	8,5
GANIHI/B2	209	8,6	6,0
GANIHI/B3	252	2,6	2,0

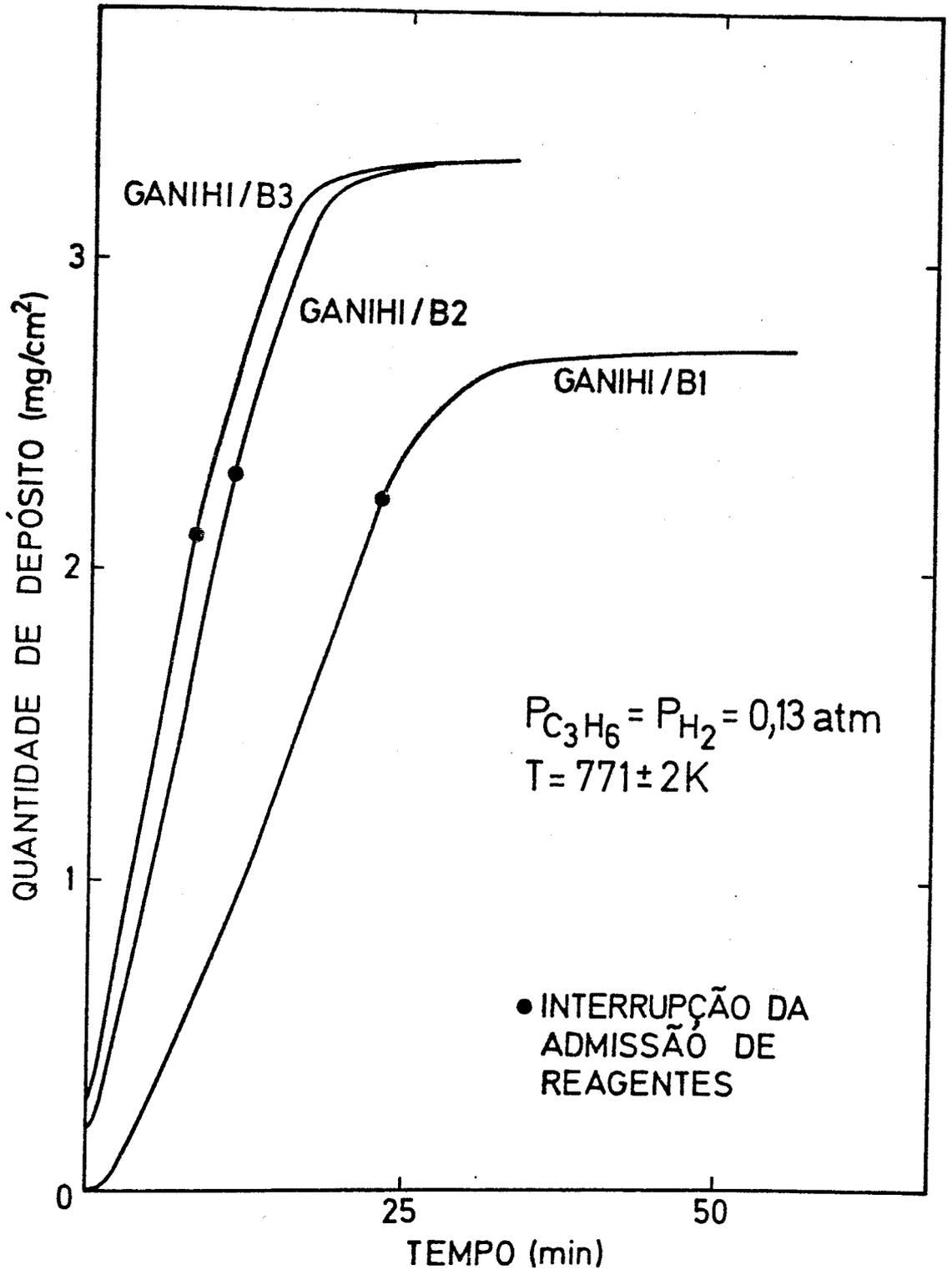


Figura 3.10 - Ciclos de deposição/gasificação em folha de níquel - Curvas de deposição

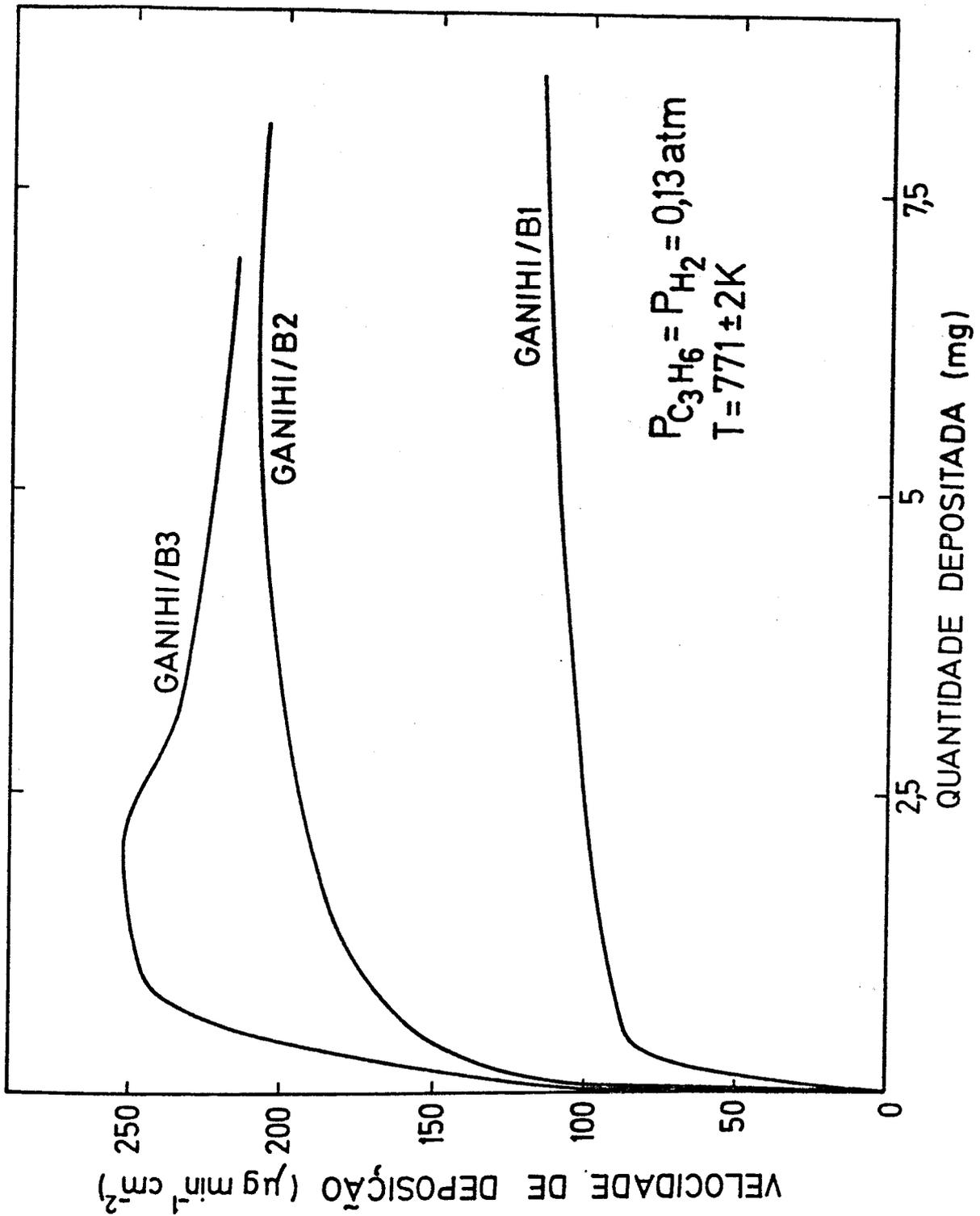


Figura 3.11 - Ciclos de deposição/gasificação em folha de níquel - Velocidades de deposição

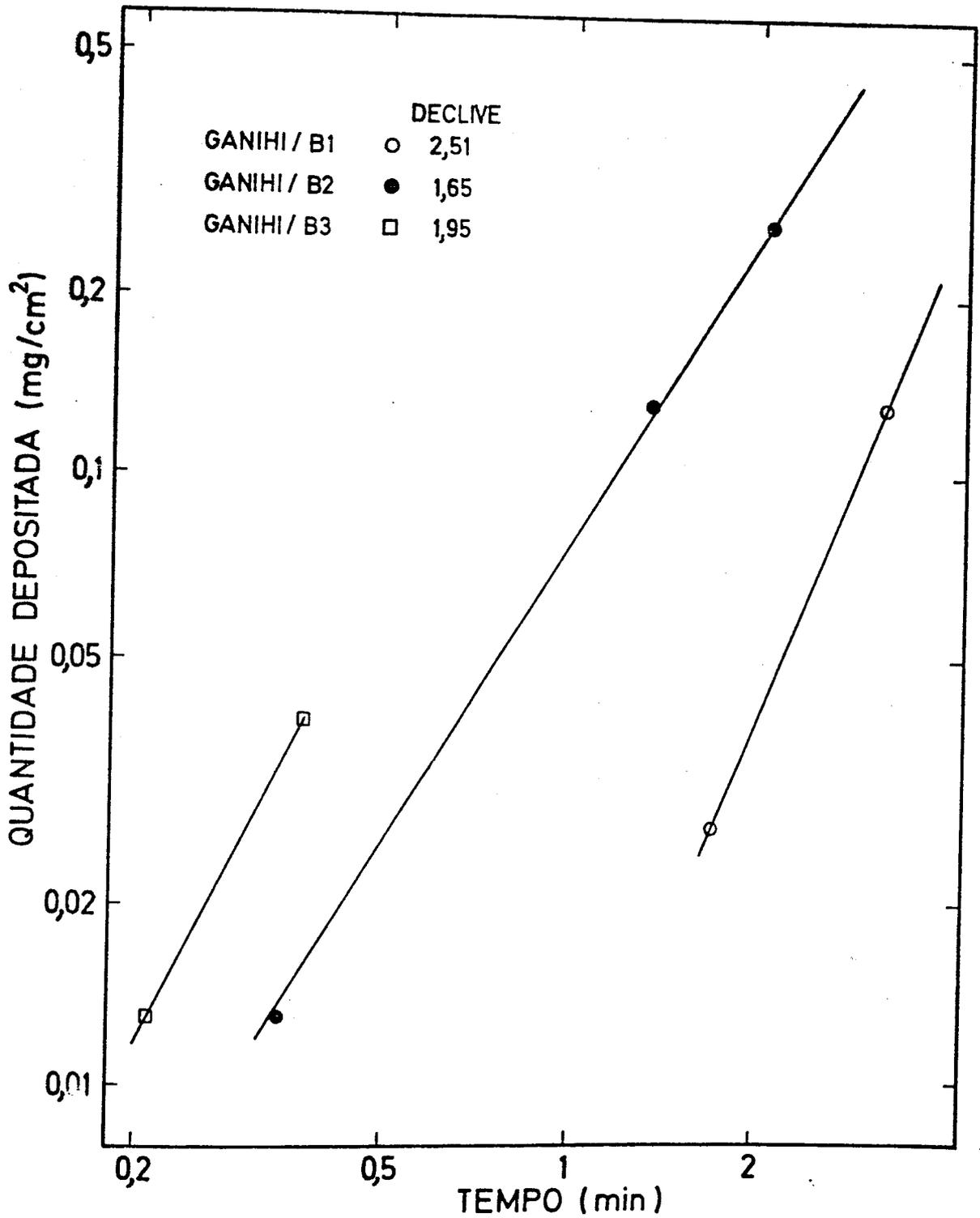


Figura 3.12 - Ciclos de deposição/gasificação em folha de níquel - Análise do período aceleratório da deposição

A velocidade máxima aumenta 80% da primeira para a segunda experiência e 20% da segunda para a terceira. É também importante verificar que os períodos aceleratórios são cada vez mais curtos. A análise destes, em termos de um ajuste a uma expressão da forma  $w_c = k t^p$ , levou a concluir que inicialmente  $p=2$  (Figura 3.12) diminuindo depois gradualmente a partir de um instante  $t_i$  que marca o fim do primeiro regime durante a aceleração. Por outro lado, os valores de  $t_i$  diminuem de ciclo para ciclo sendo aproximadamente iguais a 3,9 min no primeiro, 2,9 min no segundo e apenas 0,4 min no último.

As Fotografias 9 e 10 referem-se ao estado da superfície metálica após um e três ciclos de deposição/gasificação, respectivamente, mostrando a sua destruição progressiva.

### 3.2 - DEPOSIÇÃO EM FOLHAS DE FERRO

A decomposição de hidrocarbonetos e monóxido de carbono catalisada pelo ferro conduz à deposição de carbono sobre o metal (157,169,173,176,179,219,229,236,240,241,249).

Em particular, o propileno é relativamente reactivo neste contexto (219, 241). Assim, tal como no níquel, utilizou-se este gás para conseguir depósitos sobre folhas de ferro policristalino tendo principalmente em vista o estudo da sua gasificação.

Contudo, foi também possível obter alguns resultados comparativos no que se refere à influência de certos pré-tratamentos (oxidação, redução) e ao efeito do hidrogénio no fenómeno da formação de carbono catalítico.

As condições experimentais usadas ( $T=833\pm 2$  K;  $P_{C_3H_6}=P_{H_2}=0,13$  atm) são tais que, segundo Cooper e Trimm (219), o processo é controlado pela difusão do carbono através do metal (ver secção 1.5.2.3). Na verdade e de acordo com os mesmos autores, a mudança de passo limitante da velocidade ocorre perto dos 873 K, temperatura acima da qual se detectou uma variação da energia de activação aparente que passa a ser negativa (ver Figura 1.14). Este facto reflecte provavelmente a importância dos calores de adsorção de propileno e hidrogénio em relação à energia de activação verdadeira de uma reacção de superfície controlante (219,241).

Além de um pequeno número de experiências em que se procurou determinar a influência da oxidação das superfícies na deposição e de outro conjunto em que se analisou o efeito no processo da ausência de hidrogénio e que serão referidas mais à frente, a maior parte delas foi levada a efeito de uma das seguintes maneiras:

1- Na presença de  $H_2$  R sem qualquer redução anterior das amostras;

Tabela 3.5 - Velocidades de formação de carbono em folhas de ferro na presença de  $H_2$  *R* sem pré-tratamento ( $P_{C_3H_6} = P_{H_2} = 0,13 \text{ atm}$ )

Designação do ensaio	$A_{Fe}$ (cm <sup>2</sup> )	T(°C)	Velocidades de deposição ( $\mu\text{g min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )			
			Máximo*	Quantidade depositada (mg)		
				1	3	5
GAFEDC/95	3,93	561	7,8 (0,25)	6,8	4,8	2,9
GAFEHI/94	3,82	560	18,0 (0,2)	14,2	10,2	7,8
GAFEHI/95	3,93	561	22,5 (0,25)	17,8	13,6	11,2
GAFEHI/96	3,91	558	29,9 (0,5)	25,6	22,2	19,6
GAFEHI/97	3,98	558	15,1 (0,25)	14,1	11,7	10,7
GAFEHI/98	3,99	559	21,7 (0,25)	20,9	15,7	12,5
GAFEHI/103	3,99	558	13,5 (0,25)	12,5	10,6	8,6
GAFEHI/104	3,99	561	12,1 (0,25)	11,7	9,2	7,5
GAFEHI/106	3,99	558	14,5 (0,3)	11,7	8,3	7,8
GAFEHI/107	3,92	559	17,7 (0,25)	16,1	12,6	10,6
GAFEHI/108	3,86	562	14,4 (0,25)	11,7	8,3	6,5
GAFEHI/109	4,00	558	17,8 (0,25)	17,0	12,8	11,1
GAFEHI/110	4,01	558	13,5 (0,3)	12,5	11,4	10,8
GAFEHI/111	3,95	558	14,6 (0,25)	14,1	12,6	11,4
DEFE/6	3,99	559	18,0 (0,15)	16,0	11,7	9,5
DEFE/7	3,99	558	6,1 (0,25)	5,3	-	-
DEFE/8	3,97	561	5,8 (0,15)	5,2	-	-

\* Entre parênteses indica-se a quantidade de depósito em miligramas correspondente ao máximo

Tabela 3.6 - Velocidades de formação de carbono em folhas de ferro na presença de  $H_2$  R ( $P_{C_3H_6} = P_{H_2} = 0,13$  atm) com redução prévia

Designação do ensaio	$A_{Fe}$ (cm <sup>2</sup> )	T(°C)	Velocidades de deposição ( $\mu\text{g min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )			
			Máximo*	Quantidade depositada (mg)		
				1	5	10
GAFEHI/87	3,94	558	26,6 (0,1)	22,8	22,0	16,9
GAFEHI/88	3,90	561	24,8 (0,05)	17,4	15,1	12,8
GAFEHI/89	3,83	559	31,8 (0,05)	22,0	20,3	18,3
GAFEHI/90	3,95	560	21,1 (0,1)	-	-	-
GAFEHI/92	3,93	559	28,5 (0,1)	-	-	-

\* Entre parênteses mostra-se a quantidade de carbono depositada em miligramas para a qual ocorre a velocidade máxima

Tabela 3.7 - Velocidades de formação de carbono em folhas de ferro na presença de H<sub>2</sub> Industrial ( $P_{C_3H_6} = P_{H_2} = 0,13 \text{ atm}$ ) com pré-tratamento nesse gás

Designação do ensaio	A <sub>Fe</sub> (cm <sup>2</sup> )	T(°C)	Velocidades de deposição (µg min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )			
			Máximo*	Quantidade depositada (mg)		
				1	5	10
GAFEDC/15	4,05	558	23,4	16,8	5,4	1,3
GAFEDC/16	3,94	558	54,3	44,4	13,8	4,1
GAFEDC/17	3,98	560	53,5	43,2	17,6	5,8
GAFEDC/18	4,02	559	28,8	19,5	8,2	2,7
GAFEDC/21	4,00	561	57,5	37,0	7,5	-
GAFEDC/24	4,00	560	35,8	17,8	5,4	2,9
GAFEDC/26	4,02	560	29,1	18,0	5,5	2,1
GAFEDC/27	4,02	560	32,3	18,8	8,3	3,4
GAFEDC/28	4,02	561	42,3	22,7	6,8	2,5
GAFEDC/30	4,03	560	64,5	58,8	18,2	3,8
GAFEDC/31	4,02	561	30,3	16,6	4,4	-
GAFEDC/36	4,00	560	29,2	16,9	5,0	2,8
GAFEDC/37	4,02	561	51,5	37,3	10,8	2,8
GAFEDC/41	4,03	561	45,2	25,6	6,4	2,5
GAFEDC/42	4,02	560	47,3	28,6	11,2	4,0
GAFEDC/43	4,03	561	41,4	23,7	6,2	2,4
GAFEDC/45	4,02	561	97,0	60,4	33,1	16,6
GAFEDC/46	3,98	561	66,1	60,3	15,9	6,3
GAFEDC/48	3,98	560	50,8	38,4	7,5	3,8
GAFEDC/49	4,00	561	66,8	38,2	10,0	3,3
GAFEDC/50	3,99	560	64,4	38,3	8,9	3,7
GAFEDC/51	3,96	562	94,2	35,4	9,3	3,8
GAFEDC/53	4,00	562	55,0	29,5	6,4	-

Tabela 3.7 (continuação)

Designação do ensaio	$A_{Fe}$ ( $cm^2$ )	T( $^{\circ}C$ )	Velocidades de deposição ( $\mu g \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )			
			Máximo*	Quantidade depositada (mg)		
				1	5	10
GAFEDC/55	3,97	560	51,1	22,7	-	-
GAFEDC/56	4,00	561	73,2	45,8	-	-
GAFEDC/57	3,95	561	60,8	51,4	-	-
GAFEDC/58	4,00	560	54,2	36,8	-	-
GAFEDC/59	3,97	561	83,9	48,6	-	-
GAFEDC/60	3,94	561	76,1	47,5	22,8	-
GAFEDC/61	3,95	560	58,2	37,2	-	-
GAFEDC/64	4,00	561	88,2	50,0	-	-
GAFEDC/66	4,00	561	83,2	52,5	30,8	-
GAFEDC/67	3,97	562	94,0	79,8	56,2	-
GAFEDC/68	4,01	562	79,8	64,8	44,1	-
GAFEDC/70	3,98	561	46,0	32,7	22,6	-
GAFEDC/72	3,98	560	57,0	52,3	36,9	31,9
GAFEDC/73	3,99	560	59,6	51,9	36,8	28,1
GAFEDC/75	4,00	561	52,5	36,8	-	-
GAFEDC/76	3,97	560	55,4	42,1	-	-
GAFEDC/77	3,98	560	71,1	49,5	40,2	-
GAFEDC/78	3,96	561	80,0	72,5	49,7	40,4
GAFEDC/79	3,94	560	64,2	53,3	38,8	32,2
GAFEDC/80	3,92	561	94,6	80,9	61,2	57,9
GAFEDC/81	3,96	560	80,8	57,3	47,2	40,4
GAFEDC/82	4,00	560	53,2	45,8	31,8	26,8
GAFEDC/83	3,99	561	94,5	80,2	51,9	43,4
GAFEDC/84	4,02	562	74,6	71,4	53,0	48,0
GAFEDC/85	4,00	562	54,2	45,0	34,2	27,5

Tabela 3.7 (continuação)

Designação do ensaio	A <sub>Fe</sub> (cm <sup>2</sup> )	T(°C)	Velocidades de deposição (µg min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )			
			Máximo*	Quantidade depositada (mg)		
				1	5	10
GAFEDC/86	3,96	560	89,1	63,9	49,7	41,2
GAFEDC/88	4,00	561	41,8	28,2	22,5	12,0
GAFEDC/89	4,00	560	80,8	68,2	53,2	45,0
GAFEDC/93	4,00	561	46,8	21,7	3,2	-
GAFEDC/94	4,01	559	39,2	24,1	5,4	-
GAFEHI/ 1	3,99	559	28,3	14,0	2,4	-
GAFEHI/ 2	3,98	562	28,9	16,3	2,4	-
GAFEHI/ 4	3,97	562	57,9	37,0	16,2	-
GAFEHI/ 5	4,01	560	58,1	43,1	25,7	12,2
GAFEHI/ 6	4,01	562	58,1	39,9	24,1	9,6
GAFEHI/11	3,95	561	55,7	38,0	-	-
GAFEHI/12	3,96	561	58,1	42,2	-	-
GAFEHI/13	4,01	560	60,6	37,4	-	-
GAFEHI/14	3,95	561	51,9	37,2	-	-
GAFEHI/15	4,00	558	33,0	16,9	-	-
GAFEHI/17	3,96	562	60,6	48,7	-	-
GAFEHI/25	4,01	559	60,6	41,6	23,5	7,3
GAFEHI/36	4,00	561	87,5	65,0	46,8	36,8
GAFEHI/37	3,94	562	73,6	67,8	50,0	41,4
GAFEHI/38	3,96	560	60,6	53,0	42,2	32,8
GAFEHI/40	3,91	558	61,4	58,0	44,2	-
GAFEHI/41	3,98	559	37,7	24,3	-	-
GAFEHI/42	3,89	560	56,6	45,5	29,6	19,7
GAFEHI/43	3,79	559	73,9	50,1	33,5	22,0
GAFEHI/46	3,98	559	76,1	55,3	33,4	27,6
GAFEHI/47	3,98	560	61,0	53,5	31,9	16,8

Tabela 3.7 (continuação)

Designação do ensaio	$A_{Fe}$ ( $cm^2$ )	T( $^{\circ}C$ )	Velocidades de deposição ( $\mu g \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )			
			Máximo*	Quantidade depositada (mg)		
				1	5	10
GAFEHI/48	3,93	559	129	72,0	44,0	39,9
GAFEHI/49	3,95	560	63,3	46,3	33,7	22,8
GAFEHI/50	3,98	558	47,7	34,4	25,9	-
GAFEHI/52	3,93	559	62,8	47,1	27,5	14,4
GAFEHI/55	3,91	560	48,6	38,4	23,9	10,2
GAFEHI/56	3,98	560	84,7	57,8	42,0	30,2
GAFEHI/57	3,90	558	41,0	30,8	26,2	13,7
GAFEHI/58	3,89	560	96,9	57,3	32,6	20,6
GAFEHI/62	3,95	561	38,7	32,2	15,2	4,1
GAFEHI/64	3,97	561	47,8	37,0	20,2	7,1
GAFEHI/65	3,94	560	41,4	28,7	17,5	4,1
GAFEHI/66	3,99	561	50,9	35,8	21,7	9,2
GAFEHI/67	3,92	561	40,8	32,4	17,0	3,5
GAFEHI/68	3,99	560	58,1	47,6	30,8	23,0
GAFEHI/71	3,97	561	52,9	48,6	30,2	10,9
GAFEHI/75	3,98	561	45,2	32,7	16,3	5,8
GAFEDCHI/2	3,94	562	50,0	36,3	20,3	-
GAFEDCHI/3	3,99	558	51,9	30,1	20,0	-
GAFEDCHI/4	3,98	560	45,2	33,4	24,3	-
GAFEDCHI/6	4,00	559	26,8	14,2	4,4	-
DEFE/1	3,97	558	54,6	35,3	19,3	4,0
DEFE/2	3,99	560	35,1	20,0	3,2	-
DEFE/3	4,02	561	46,5	29,1	-	-
DEFE/4	3,94	560	36,3	-	-	-
DEFE/5	3,95	560	43,0	-	-	-

\* A velocidade máxima ocorre para deposições de carbono da ordem dos 0,1 mg em todos os casos

- 2- Na presença de  $H_2 R$  com pré-tratamento das folhas neste gás a cerca de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  ( $973\text{ K}$ ) durante aproximadamente três horas;
- 3- Da mesma forma que nas condições anteriores mas com  $H_2$  Industrial.

As áreas geométricas das folhas, as temperaturas a que foram realizados os ensaios e a evolução das velocidades de formação de carbono com a quantidade depositada são apresentadas nas Tabelas 3.5, 3.6 e 3.7, cada uma delas correspondente a uma série de experiências executadas do mesmo modo.

### 3.2.1 - Características cinéticas

Embora em menor grau do que o níquel, também o ferro é um catalisador razoavelmente eficiente para a formação de carbono. Contudo, a cinética do processo revela-se neste caso distinta em alguns aspectos.

Na Figura 3.13 representa-se a curva de deposição referente ao ensaio GAFEHI/97, realizado na presença de  $H_2 R$  e sem redução prévia. A comparação com a curva apresentada na Figura 3.1, relacionada com a formação de carbono em folha de níquel nas mesmas condições (excepto no que diz respeito à temperatura) mostra que o ferro tem uma actividade catalítica pelo menos uma ordem de grandeza inferior.

Os períodos aceleratórios são muito curtos e as velocidades passam por um máximo para tempos de reacção quase sempre inferiores a 7 min, a que correspondem quantidades depositadas muito pequenas. Quando se faz tratamento prévio com hidrogénio aqueles períodos nunca ultrapassam os 2 min. Em contradição com estes resultados, Cooper e Trimm (241) observaram um aumento dos tempos de aceleração quando fizeram a redução prévia das folhas em condições muito semelhantes às da presente investigação.

Por outro lado, em todas as séries de experiências, isto é, quer se use  $H_2$  Industrial ou  $H_2 R$  e independentemente de se fazer ou não pré-tratamento, não se notam períodos de velocidade constante, pelo menos na gama de quantidades depositadas estudada (até um pouco acima dos  $2,5\text{ mg/cm}^2$ ). A Figura 3.14 ilustra este facto para o ensaio GAFEHI/97, tomado como exemplo (ver também Tabelas 3.5, 3.6 e 3.7). Contudo, não é de pôr de parte a hipótese de haver efectivamente uma estabilização para depósitos maiores, o que é sugerido pelo andamento das curvas.

É interessante notar que Cooper e Trimm (219,241) afirmam ter obtido velocidades *virtualmente* constantes ao fim de um tempo relativamente curto (cerca de 30 min) a temperaturas inferiores a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  desde que se procedesse à redução prévia das folhas entre  $600$  e  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . No entanto, a análise atenta, por exemplo, da curva de deposição a  $570\text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura bastante próxima da aqui usada) apresentada num dos citados artigos (241) contradiz claramente aquela

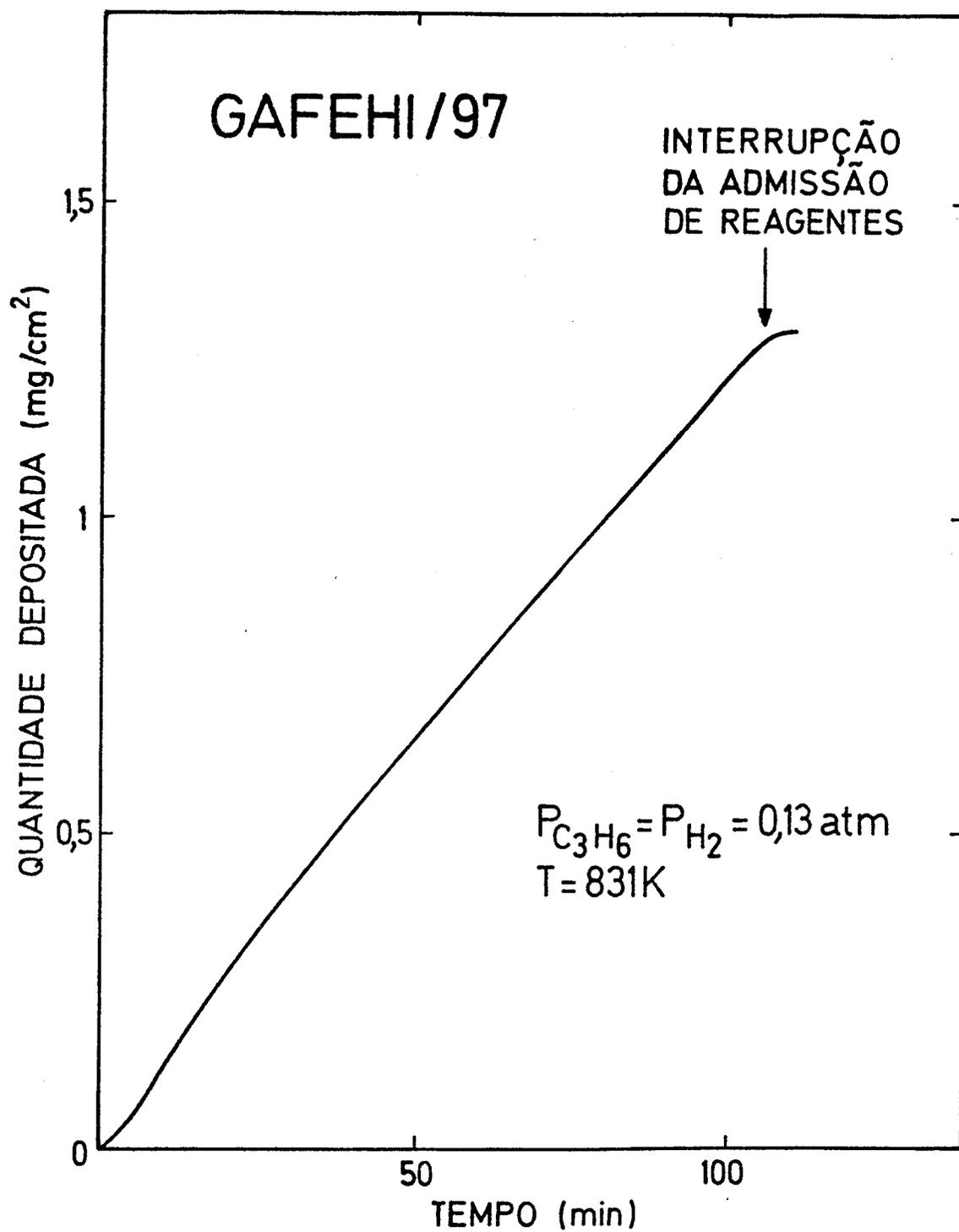


Figura 3.13 - Curva de deposição em ferro sem pré-tratamento e na presença de hidrogênio  $R$  (ensaio GAFEHI/97)

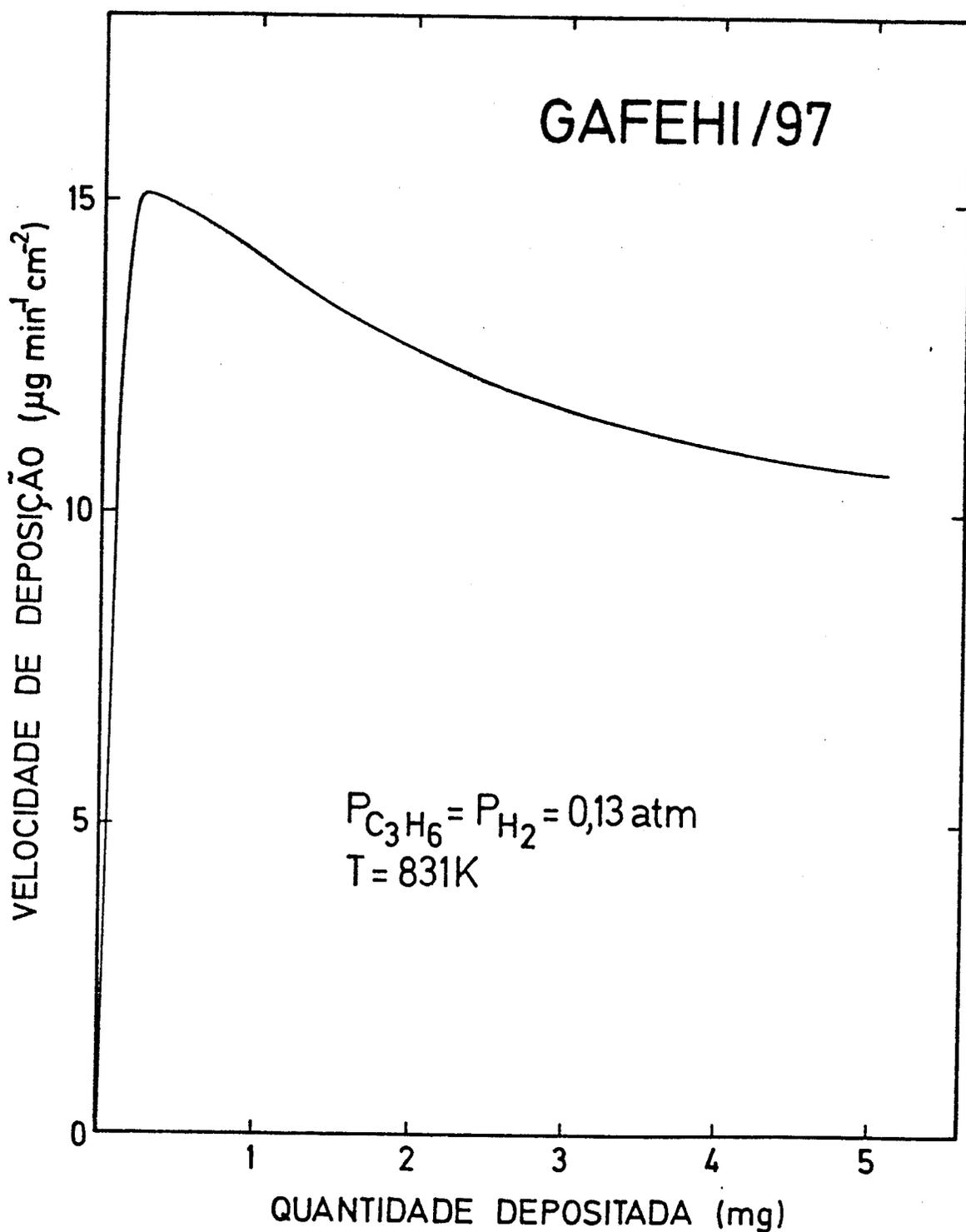
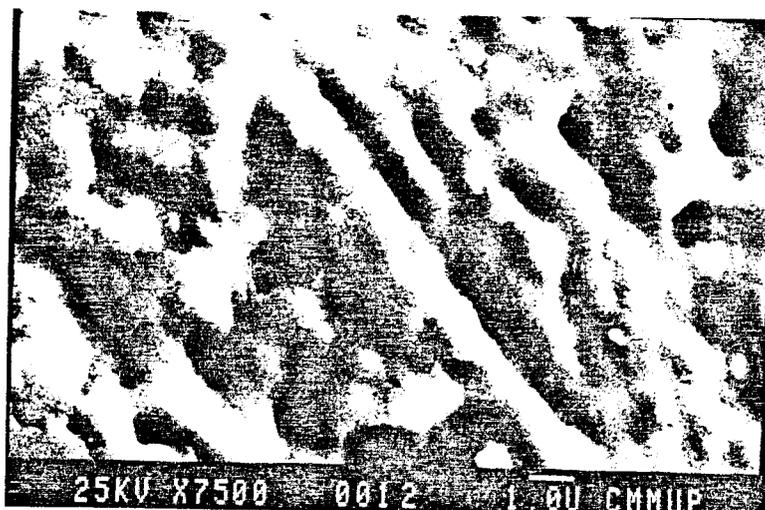
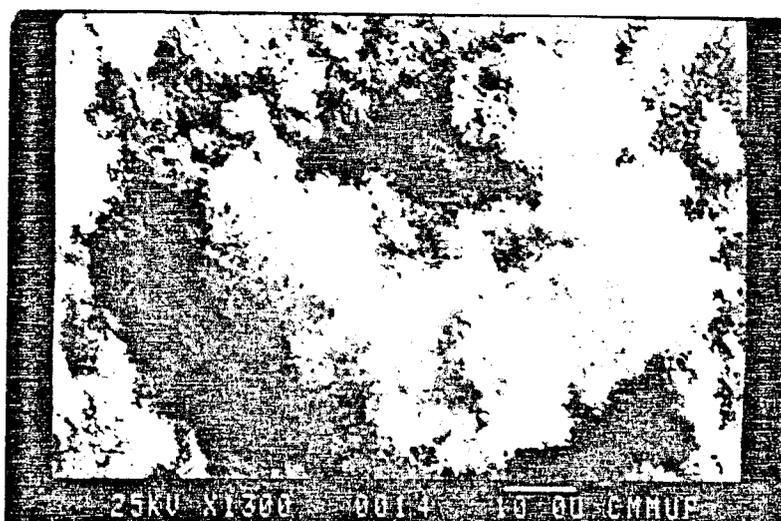


Figura 3.14 - Velocidade de deposição em ferro em função da quantidade de carbono depositada (ensaio GAFEHI/97)



Fotografia 10 - Superfície da folha de níquel após três ciclos de deposição/gasificação



Fotografia 11 - Filamentos de carbono em folha de ferro com dimensões variáveis em consequência da rugosidade local (1,3 mg/cm<sup>2</sup>)



Fotografia 12 - Superfície da folha de ferro após tratamento com H<sub>2</sub> Industrial numa área que tinha sofrido oxidação ao ar

observação que, portanto, não tem o carácter geral que se lhe pretendeu dar.

Outro aspecto a considerar é a grande irreprodutibilidade dos resultados, particularmente na deposição com  $H_2$  Industrial após tratamento prévio das folhas nesse gás. As Figuras 3.15, 3.16 e 3.17 representam os intervalos [velocidade média  $\pm \sigma$ ] ( $\sigma$ =desvio padrão) para as três séries de experiências realizadas.

Tal como no níquel, a elevada dispersão dos valores de velocidade encontrados deve ter origem na diferenciação estrutural entre as várias amostras, nomeadamente no que diz respeito à sua rugosidade. Esta facilita o processo de fragmentação (219,266) e, além disso, as protuberâncias podem dar origem a cristalites de menores dimensões o que se traduz em velocidades de crescimento dos filamentos mais elevadas desde que a reacção seja controlada pela difusão de carbono através do metal (71,173,175,242). Isto foi verificado no microscópio electrónico onde se observaram filamentos mais finos e de maior comprimento em áreas de grande rugosidade superficial antes de se iniciar a deposição (Fotografia 11).

Uma das possíveis fontes de rugosidade é a oxidação localizada das amostras de ferro armazenadas ao ar. Após o tratamento em hidrogénio a cerca de 973 K, os óxidos são reduzidos a ferro metálico (como foi comprovado por difracção de raios-X) com a criação nessas zonas de grandes irregularidades à superfície, como se mostra na Fotografia 12.

O exame das Figuras 3.15, 3.16 e 3.17 permite comparar os comportamentos cinéticos nas três séries de experiências executadas. Assim, as velocidades máximas de formação de carbono ocorrem para quantidades depositadas de cerca de 0,25 mg quando se usam as folhas originais sem qualquer pré-tratamento. Nas situações em que elas são tratadas antes da deposição com  $H_2$  Industrial ou  $H_2 R$  esse valor é menor ( $\approx 0,1$  mg).

Os tempos de aceleração associados são bastante maiores no primeiro caso, mas de qualquer maneira muito inferiores aos encontrados no níquel em condições experimentais semelhantes (aproximadamente de 1/10 a 1/4), apesar deste metal provocar a deposição a velocidades mais elevadas.

Não obstante a dispersão de resultados, pode afirmar-se que as velocidades nos instantes iniciais da deposição, incluindo portanto a velocidade máxima, apresentam diferenças significativas de série para série, como se vê na Tabela 3.8 para as colunas correspondentes ao máximo e a uma deposição de 1mg.

As velocidades mais pequenas foram observadas na deposição com  $H_2 R$  sem redução prévia (série I). Quando se realizou esta operação obtiveram-se valores de um modo geral superiores, sendo o efeito mais acentuado na presença de  $H_2$  Industrial (série III). Efectivamente, em alguns destes ensaios, determinaram-se velocidades máximas muito próximas das alcançadas no níquel.

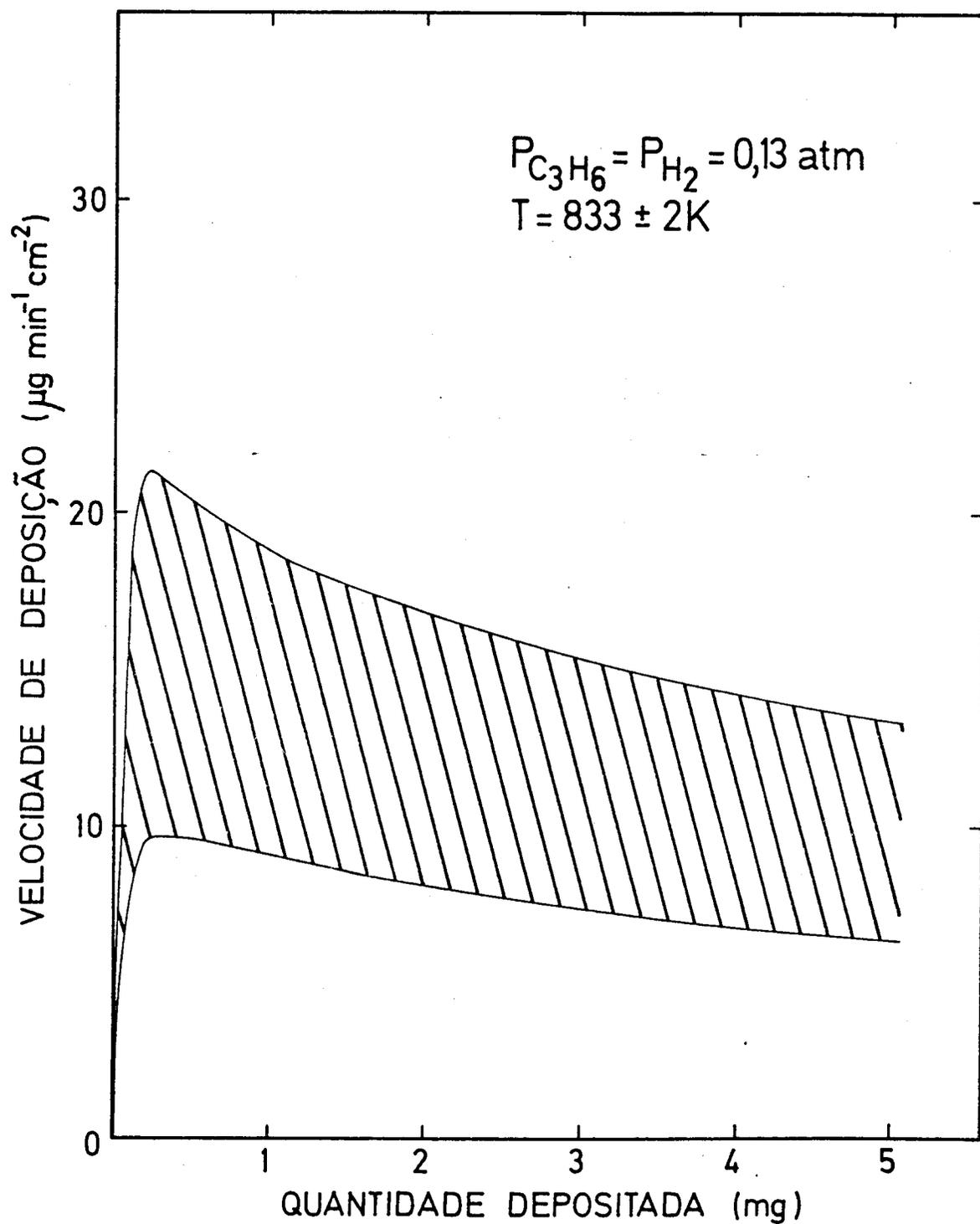


Figura 3.15 - Irreproduzibilidade das velocidades de deposição em ferro na presença de  $\text{H}_2$  e sem pré-tratamento

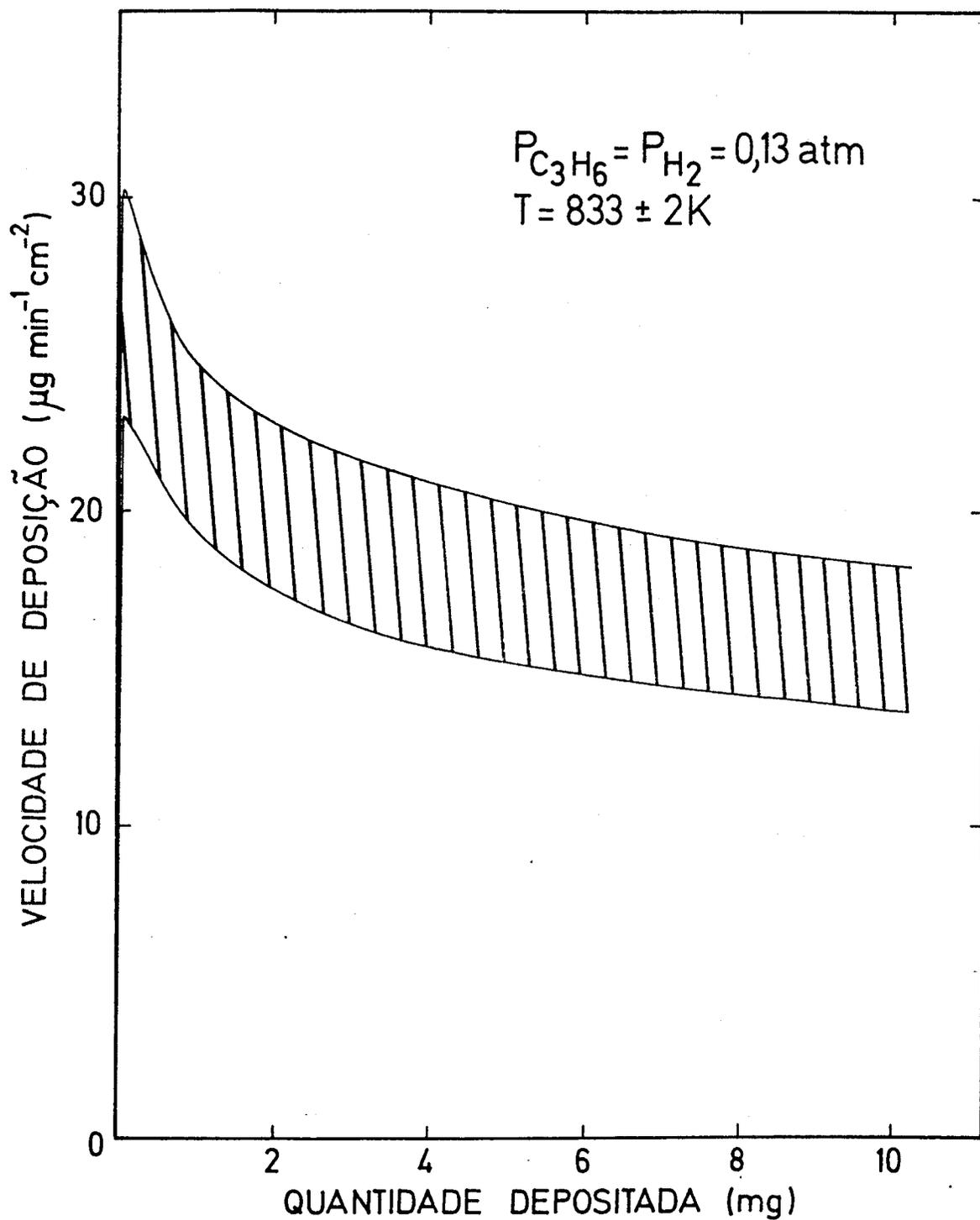


Figura 3.16 - Irreprodutibilidade das velocidades de deposição em ferro na presença de  $H_2 R$  com redução prévia

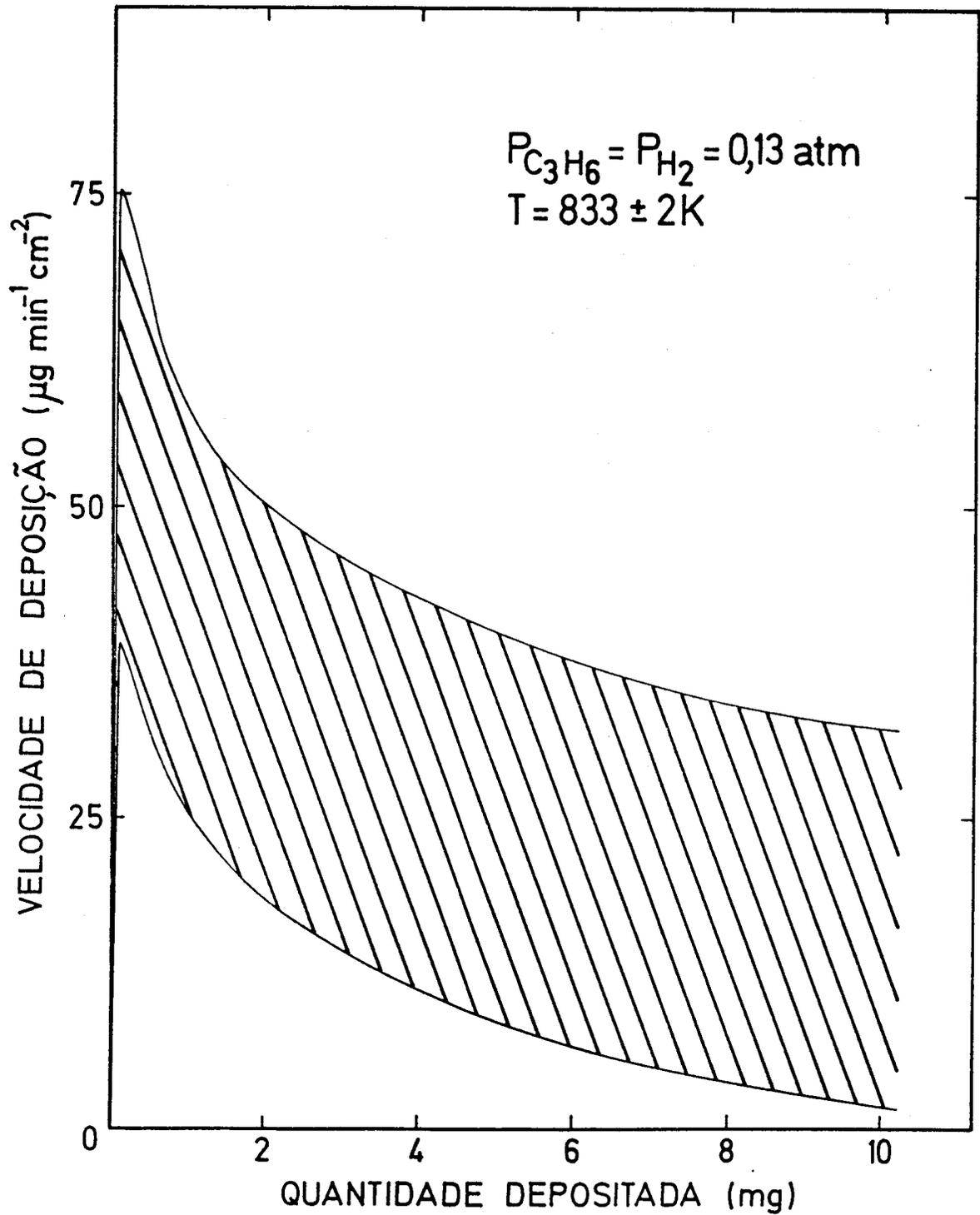


Figura 3.17 - Irreprodutibilidade das velocidades de deposição em ferro na presença de  $H_2$  Industrial e com pré-tratamento das amostras nesse gás

Tabela 3.8 - Intervalos de variação das velocidades de deposição  
 ([velocidade média  $\pm$  desvio padrão])  
 $(P_{C_3H_6} = P_{H_2} = 0,13 \text{ atm}; T = 833 \pm 2 \text{ K})$

Série*	Velocidades de deposição ( $\mu\text{g min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )			
	Máximo	Quantidade depositada (mg)		
		1	5	10
I	[9,7-21,3]	[9,1-18,8]	[6,4-13,4]	-
II	[23,0-30,2]	[19,4-24,8]	[15,2-20,3]	[13,7-18,3]
III	[39,1-75,3]	[25,4-57,6]	[8,6-40,0]	[1,8-32,2]

\* Série I - Deposição com  $H_2 R$  sem redução prévia

Série II - Deposição na presença de  $H_2 R$  com redução prévia

Série III - Deposição com  $H_2$  Industrial e pré-tratamento neste gás

À medida que o carbono se desenvolve sobre as folhas as velocidades diminuem progressivamente. Esta desactivação é muito mais marcante nas experiências da série III, o que faz com que as velocidades correspondentes a longos períodos de reacção não sejam tão diferenciadas, ao comparar entre si as três séries. Contudo, parece clara a menor eficiência do ferro não reduzido para a deposição na presença de  $H_2 R$  em comparação com o mesmo metal sujeito a pré-redução, verificação feita antes por Cooper e Trimm (241).

Estes mesmos autores (219) apresentam um valor de cerca de  $11 \mu\text{g min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  para a velocidade de deposição em ferro após redução a 973 K e nas mesmas condições experimentais que as usadas na presente investigação ( $P_{C_3H_6} = P_{H_2} = 0,13 \text{ atm}$  e  $T = 833 \text{ K}$ ) (ver Figura 1.14). Aquele resultado refere-se à velocidade constante que eles julgaram detectar a partir de determinado instante.

Na hipótese das velocidades de formação de carbono tenderem para um limite constante, os respectivos valores médios para quantidades depositadas superiores ou iguais a 1 mg foram ajustados em cada uma das três séries a uma equação empírica da forma  $r_d = a + b/W_c$  ( $W_c$  = quantidade depositada em mg;  $r_d$  = velocidade de deposição em  $\mu\text{g min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ). A constante  $a$  é precisamente o limite procurado. Os resultados estão condensados na Tabela 3.9 que mostra também a qualidade dos ajustes.

Tabela 3.9 - Ajuste à equação  $r_d = a + b/W_c$  das velocidades médias de deposição

Série <sup>§</sup>	a ( $\mu\text{g min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )	b ( $\text{mg } \mu\text{g min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )	Coefficiente de correlação	Variância da estimativa*
I	9,35	4,73	0,9772435	0,42
II	15,9	6,24	0,9820574	0,74
III	16,8	25,0	0,9814588	11,63

§ As três séries de experiências estão identificadas na Tabela 3.8

$$* \text{ Variância} = \frac{\sum(r_d \text{ calculado} - r_d \text{ experimental})^2}{N - 2}$$

N=Número de pontos considerados no ajuste

Verifica-se que as velocidades médias das séries I e II correspondentes a 5 mg de carbono depositado (ver Tabela 3.8) apenas excedem o limite em 6% e 12%, respectivamente. Por esta razão, é bastante provável que Cooper e Trimm (219,241) as tenham considerado estabilizadas ao fim de tempos relativamente curtos embora na realidade não estivessem. De facto, essas pequenas variações são distinguíveis nas gamas mais sensíveis da microbalança, como o autor deste trabalho comprovou.

De qualquer modo, a velocidade limite média de  $15,9 \mu\text{g min}^{-1} \text{cm}^{-2}$  determinada para a série II (Tabela 3.9) e os desvios padrão envolvidos permitem dizer que o seu valor deve estar compreendido entre cerca de 13 e  $18 \mu\text{g min}^{-1} \text{cm}^{-2}$  e, portanto, de grandeza um pouco superior à citada velocidade de  $11 \mu\text{g min}^{-1} \text{cm}^{-2}$  encontrada por Cooper e Trimm (219) após o mesmo tratamento das amostras e em iguais condições operatórias. A diferença pode ser causada pelo reduzido número de ensaios realizados daquela forma durante a presente investigação (Tabela 3.6).

Finalmente, importa salientar que os intervalos de tempo necessários para se detectar aumento de peso desde o momento da admissão dos reagentes dependem de se fazer tratamento prévio das folhas com hidrogénio ou não. Neste último caso eles variam entre 7 e 8,5 min enquanto que no primeiro oscilam entre 4,5 e 5,5 min. Pode-se, portanto, concluir que os períodos de indução são mais curtos em cerca de 2,5 min quando as folhas são reduzidas com hidrogénio antes da deposição, independentemente da sua pureza. Repare-se que, ao contrário do que sucede no níquel, aqueles tempos não podem ser atribuídos à demora

da chegada dos gases à zona do reactor onde foram colocadas as amostras, estimada em apenas aproximadamente 2 min. Então, a formação de carbono catalítico em ferro é precedida de um verdadeiro período de indução.

### 3.2.2 - Morfologia de depósitos e superfícies

As excelentes características do microscópio electrónico de varrimento usado no estudo morfológico permitiram obter um razoável volume de informações no que diz respeito à deposição em ferro bem como fotografar com nitidez alguns aspectos interessantes.

As amostras de ferro originais apresentam sulcos numa das direcções (Fotografia 13) possivelmente em consequência do processo de fabrico. Este facto traduz-se na existência de uma rugosidade apreciável.

Por outro lado, ao contrário do níquel, não se distinguem as fronteiras de grão o que só acontece após tratamento com  $H_2 R$  (Fotografia 14), sendo também de notar uma certa destruição das superfícies, pelo menos em algumas zonas.

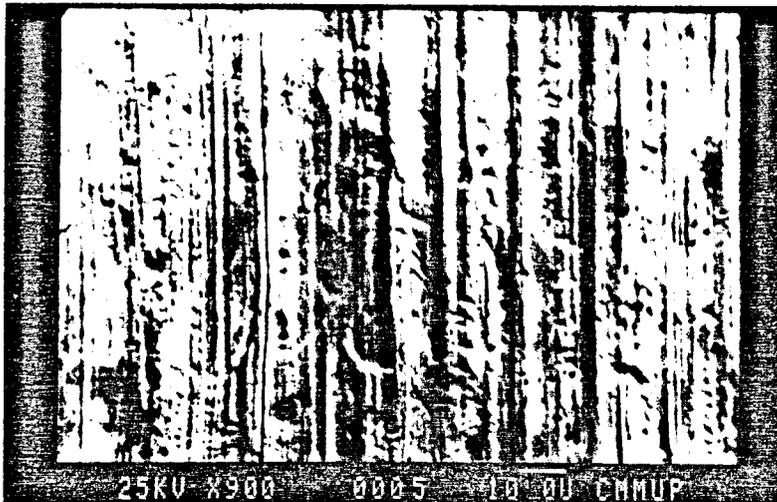
O aparecimento deste tipo de estrutura, acompanhado do desenvolvimento de uma grande rugosidade e, conseqüentemente, do aumento muito significativo da área superficial, é bastante mais nítido quando se faz pré-tratamento das folhas com  $H_2$  Industrial, como se vê na Fotografia 12 e, em mais pormenor, na Fotografia 15. Isto relaciona-se certamente com as grandes velocidades iniciais de deposição observadas.

Tal como no níquel, os filamentos de carbono encontram-se agrupados dando a impressão do depósito ser formado por numerosos novelos (Fotografia 16).

No entanto, os filamentos formados sobre as folhas de ferro usadas neste trabalho têm diâmetros muito maiores (cerca de  $0,5 \mu m$  em média) (Fotografia 17), o que traz vantagens do ponto de vista do respectivo estudo microestrutural.

O seu crescimento dá-se na direcção axial. Na realidade, tanto quanto se pode apreciar na Fotografia 18, que se relaciona com o início do desenvolvimento do carbono, não há alteração sensível da dimensão radial.

A presença de uma quantidade relativamente grande de partículas metálicas no seio do depósito foi demonstrada ao fazer microanálise por raios-X do grupo de filamentos apresentados na Fotografia 19. Estes formaram-se no rebordo do buraco existente na folha e em direcção ao seu interior, eliminando-se deste modo grande parte da radiação proveniente do ferro do substrato. A Fotografia 20, obtida com um tempo de exposição de cerca de 20 min, mostra clara-



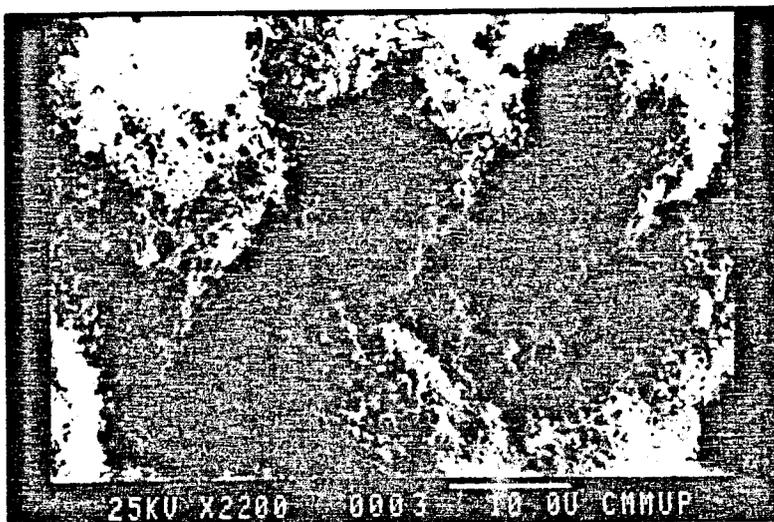
Fotografia 13 - Superfície da folha de ferro original



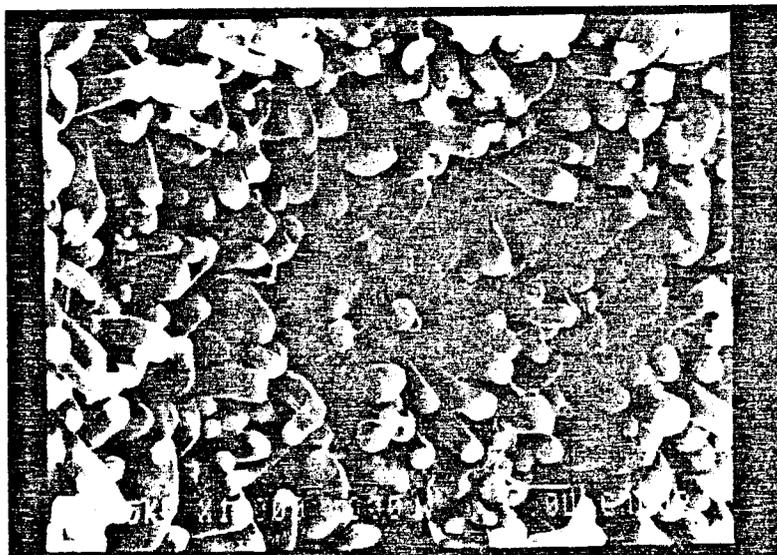
Fotografia 14 - Superfície da folha de ferro após tratamento com H<sub>2</sub> R



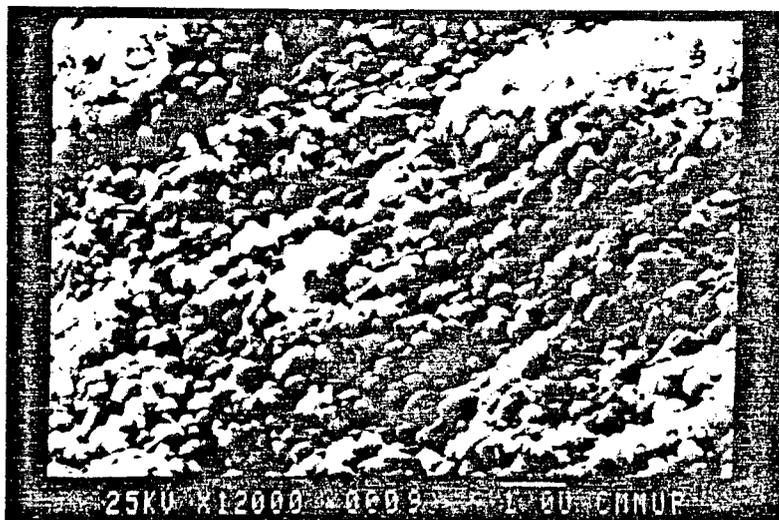
Fotografia 15 - Superfície da folha de ferro após tratamento com H<sub>2</sub> Industrial



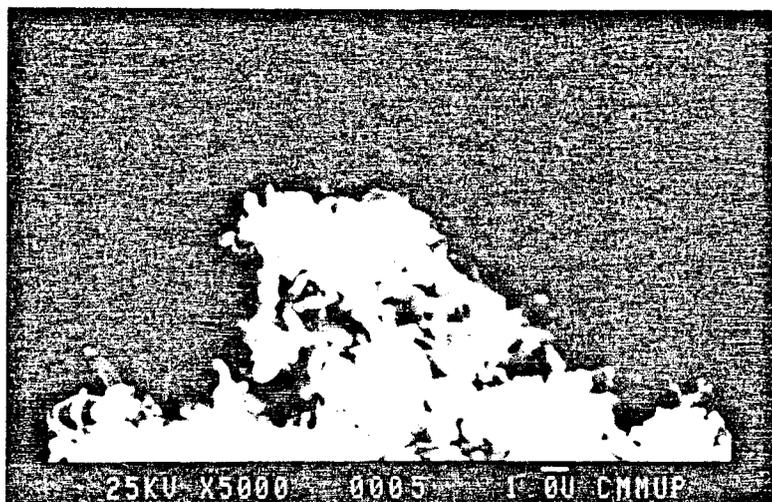
Fotografia 16 - Morfologia do depósito de carbono em folha de ferro  
(1,3 mg/cm<sup>2</sup>)



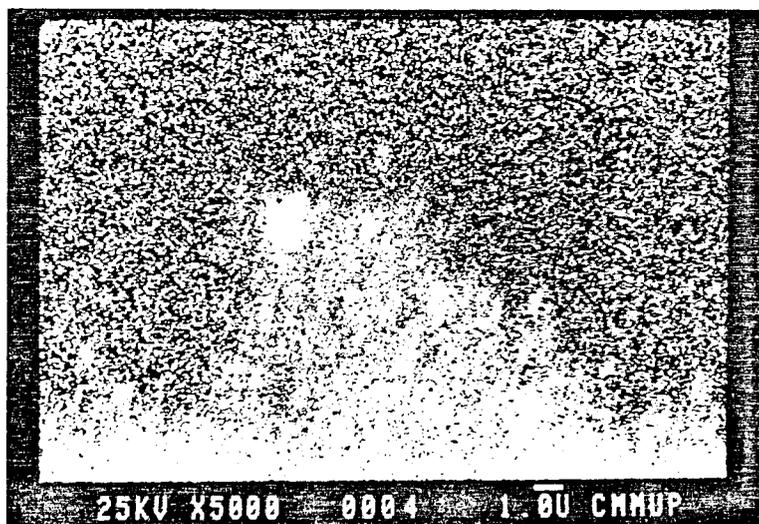
Fotografia 17 - Filamentos de carbono formados em folha de ferro (1,3 mg/cm<sup>2</sup>)



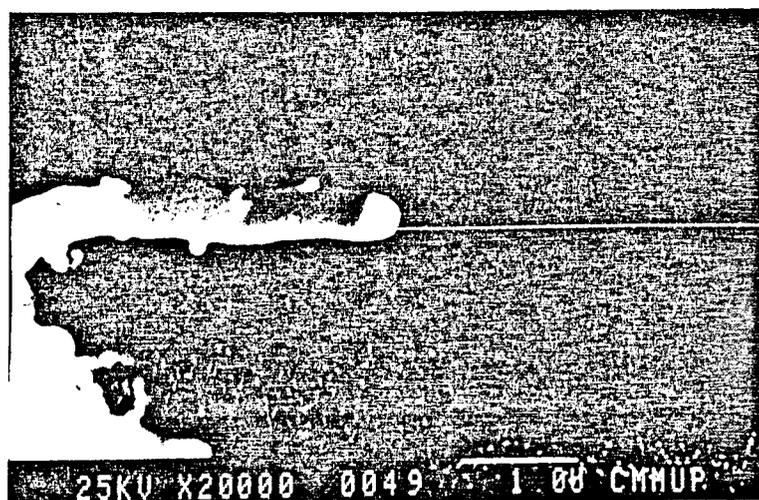
Fotografia 18 - Filamentos de carbono em folha de ferro no início da deposição (0,06 mg/cm<sup>2</sup>)



Fotografia 19 - Filamentos de carbono formados no rebordo do buraco em folha de ferro



Fotografia 20 - Mapa de raios-X do ferro na zona mostrada na Fotografia 19



Fotografia 21 - Perfil de concentração de ferro ao longo de um filamento

mente que o contorno da zona que mais impressionou a película fotográfica (correspondente a concentrações elevadas em ferro) é idêntico ao que limita o conjunto de filamentos considerado.

A análise mais pormenorizada ao longo de um filamento permitiu verificar que era na sua extremidade que se localizava a partícula metálica a ele associada (Fotografia 21).

Na Fotografia 22 exhibe-se uma imagem de electrões retrodifundidos de uma área representativa em folha de ferro previamente tratada com  $H_2$  Industrial (experiência DEFE/5) após pequena deposição ( $0,06 \text{ mg/cm}^2$ ). O seu exame faz acreditar que o carbono (zonas mais escuras) começa por formar-se principalmente nas partes mais salientes que se desenvolvem durante o referido tratamento (comparar com Fotografia 15). Os limites de grão, também visíveis com relativa facilidade, não parecem estar cobertos de carbono, pelo menos em quantidades apreciáveis. Esta situação é inversa da observada na deposição em níquel.

### 3.2.3 - Deposição em folhas de ferro tratadas com dióxido de carbono

Nesta secção, procurou-se determinar a influência da oxidação do ferro na cinética de formação do carbono catalítico.

Para isso, começou-se por estudar de forma sucinta o fenómeno da oxidação no que se refere à identificação das fases cristalinas presentes, à observação microscópica das superfícies e à determinação das velocidades envolvidas.

A Figura 3.18 mostra a curva do aumento de peso referido à área geométrica da folha durante a oxidação pelo  $CO_2$  com programação linear de temperatura (velocidade de aquecimento =  $0,1 \text{ K/s}$ ), verificando-se que o processo tem início a uma temperatura de  $366 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $639 \text{ K}$ ).

Face aos resultados obtidos, a oxidação passou a ser conduzida isotermicamente a cerca de  $770 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $1043 \text{ K}$ ) usando uma alimentação com 50% de  $CO_2$  e 50% de  $N_2$  (% molares). Nestas condições, a velocidade é máxima no início e depois diminui progressivamente até que a partir de cerca de 1 h (tempo correspondente a aumentos de peso variáveis de ensaio para ensaio entre  $0,35$  e  $0,5 \text{ mg/cm}^2$ ) a velocidade atinge valores aparentemente constantes compreendidos na gama de  $4$  a  $6 \mu\text{g min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .

A Fotografia 23 permite ver a fase cristalina que se desenvolve à superfície de uma folha de ferro após aquele tratamento e que foi identificada por difracção de raios-X como sendo  $FeO$ . Note-se que os cristais são relativamente grandes e razoavelmente idênticos entre si e que o seu aspecto é seme-

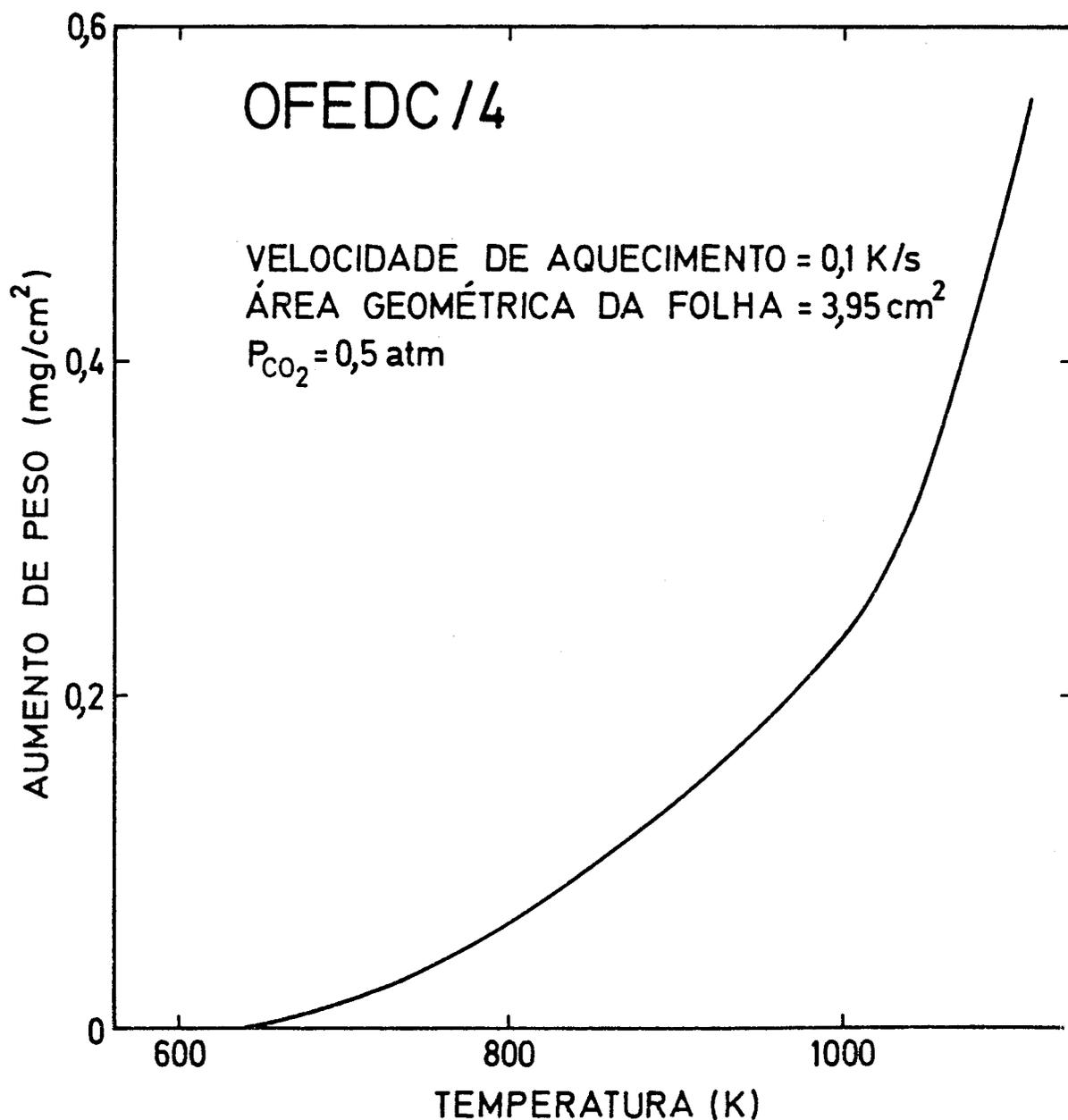
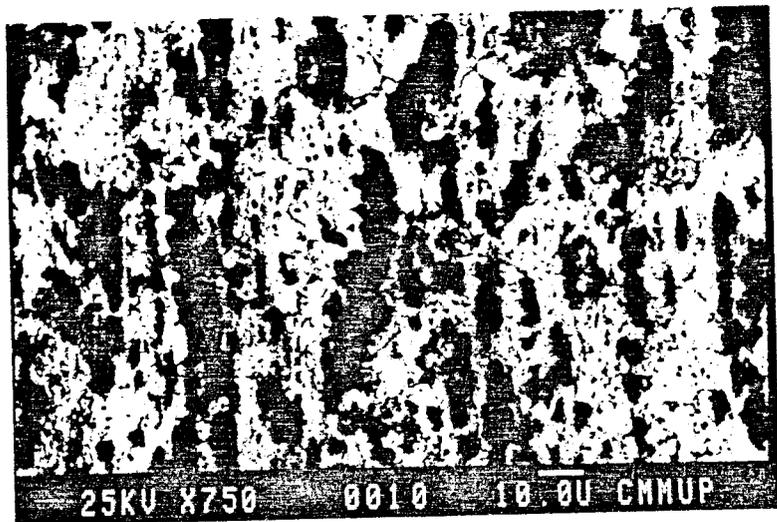


Figura 3.18 - Oxidação de folha de ferro pelo CO<sub>2</sub> com programação linear de temperatura a 0,1 K/s



Fotografia 22 - Imagem de electrões rectrodifundidos de um depósito muito pequeno (0,06 mg/cm<sup>2</sup>) em folha de ferro



Fotografia 23 - Cristais de FeO em folha de ferro oxidada pelo CO<sub>2</sub> (aumento de peso = 0,8 mg/cm<sup>2</sup>)



Fotografia 24 - Filamentos de carbono obtidos em folha oxidada superficialmente a FeO (5,3 mg/cm<sup>2</sup>)

lhante ao dos obtidos por Baker e colaboradores (229) por reacção com vapor de água a temperaturas superiores a 700 °C.

Os ensaios de deposição subsequentes foram executados nas condições operatórias habituais ( $P_{C_3H_6} = P_{H_2} = 0,13$  atm;  $T = 833 \pm 2$  K) e na presença de  $H_2$  R, directamente sobre aquele material ou, em alternativa, depois de uma redução intermédia com  $H_2$  R ( $P_{H_2} = 0,5$  atm) a aproximadamente 770 °C (1043 K). A Tabela 3.10 resume as características experimentais mais importantes de dois dos ensaios realizados, um de cada tipo.

Tabela 3.10 - Condições em que foram realizadas as experiências de deposição após oxidação com  $CO_2$

Designação do ensaio	$A_{Fe}$ ( $cm^2$ )	T oxidação (°C)	Aumento de peso (mg)	T redução (°C)	Perda de peso (mg)	T deposição (°C)
DEOFEDC/1	3,95	774	4,0	-	-	560
GAOFEDCHI/2	3,99	773	4,05	773	3,95	558

A diferença entre as quantidades oxidada e reduzida em GAOFEDCHI/2 resulta das baixas velocidades de redução no final do processo (Figura 3.19), pelo que não se esperou pela eliminação total do óxido.

Quando a deposição é realizada directamente sobre o óxido, formam-se maiores quantidades de carbono do que no ferro metálico (comparar a Figura 3.20 com a Figura 3.13), verificação feita anteriormente por outros investigadores (229,240).

Contudo, nos instantes iniciais, as velocidades são menores do que as observadas na formação de carbono em ferro, independentemente de haver redução prévia ou não (confrontar a Figura 3.21 com as Figuras 3.15 e 3.16).

A velocidade máxima ( $23,6 \mu g \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) é atingida apenas quando o depósito é igual a 5 mg. O decréscimo respectivo à direita dessa quantidade é ao princípio muito pouco acentuado e somente acima dos 10 mg de carbono depositado é que ele começa a ser mais importante, chegando-se a valores de velocidade comparáveis com os determinados no ferro próximo dos 20 mg. Este comportamento explica a grande eficiência global do FeO.

Os filamentos de carbono obtidos nesta amostra têm espessuras pareci-

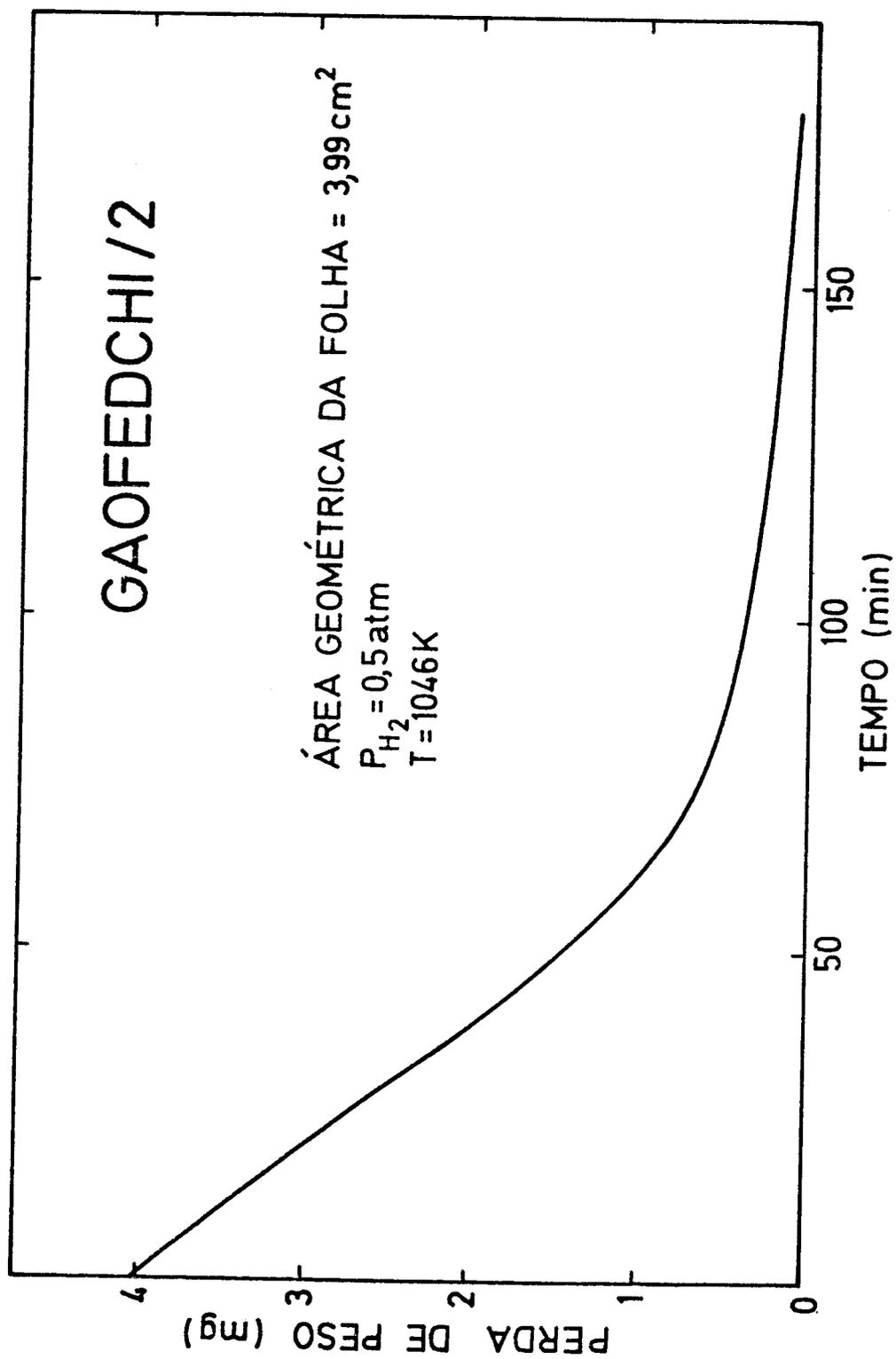


Figura 3.19 - Curva de redução do FeO obtido previamente na superfície de uma folha de ferro

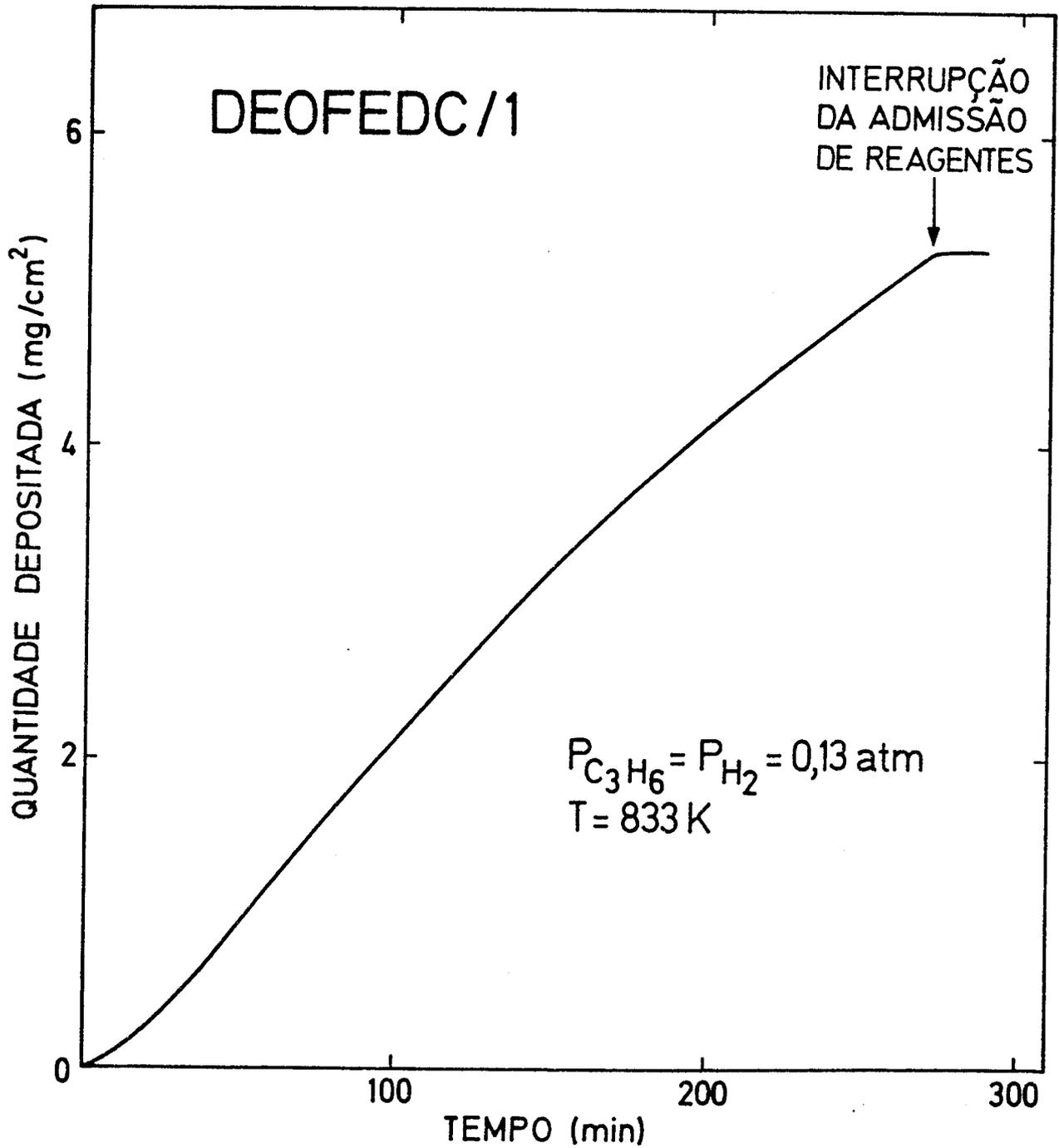


Figura 3.20 - Curva de deposição na presença de  $\text{H}_2$  e  $\text{C}_3\text{H}_6$  sobre  $\text{FeO}$  formado à superfície de uma folha de ferro (ensaio DEOFEDC/1)

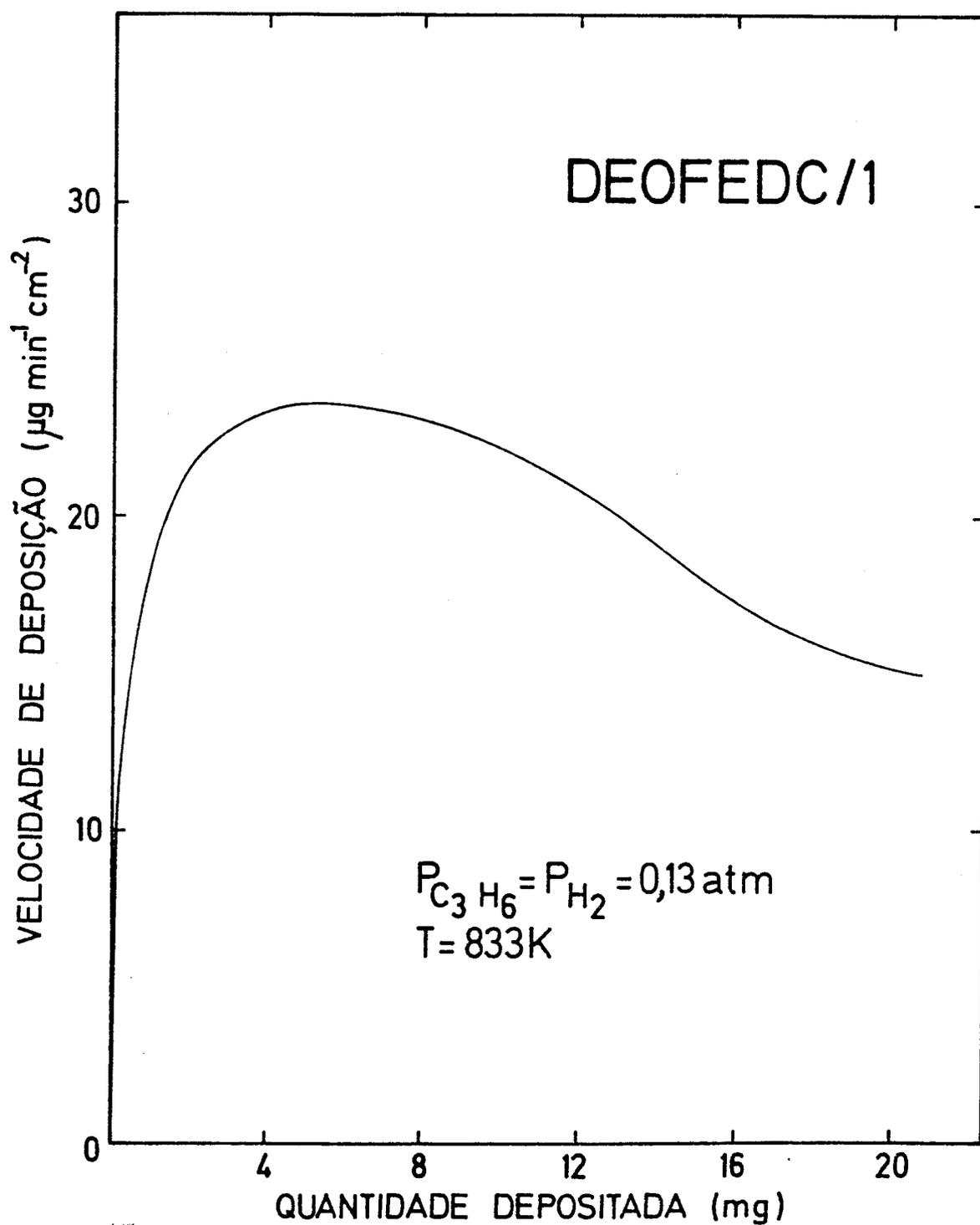


Figura 3.21 - Velocidades de formação de carbono catalítico na presença de  $\text{H}_2$  e  $\text{C}_3\text{H}_6$  sobre FeO desenvolvido em folha de ferro por oxidação com  $\text{CO}_2$  (ensaio DEOFEDC/1)

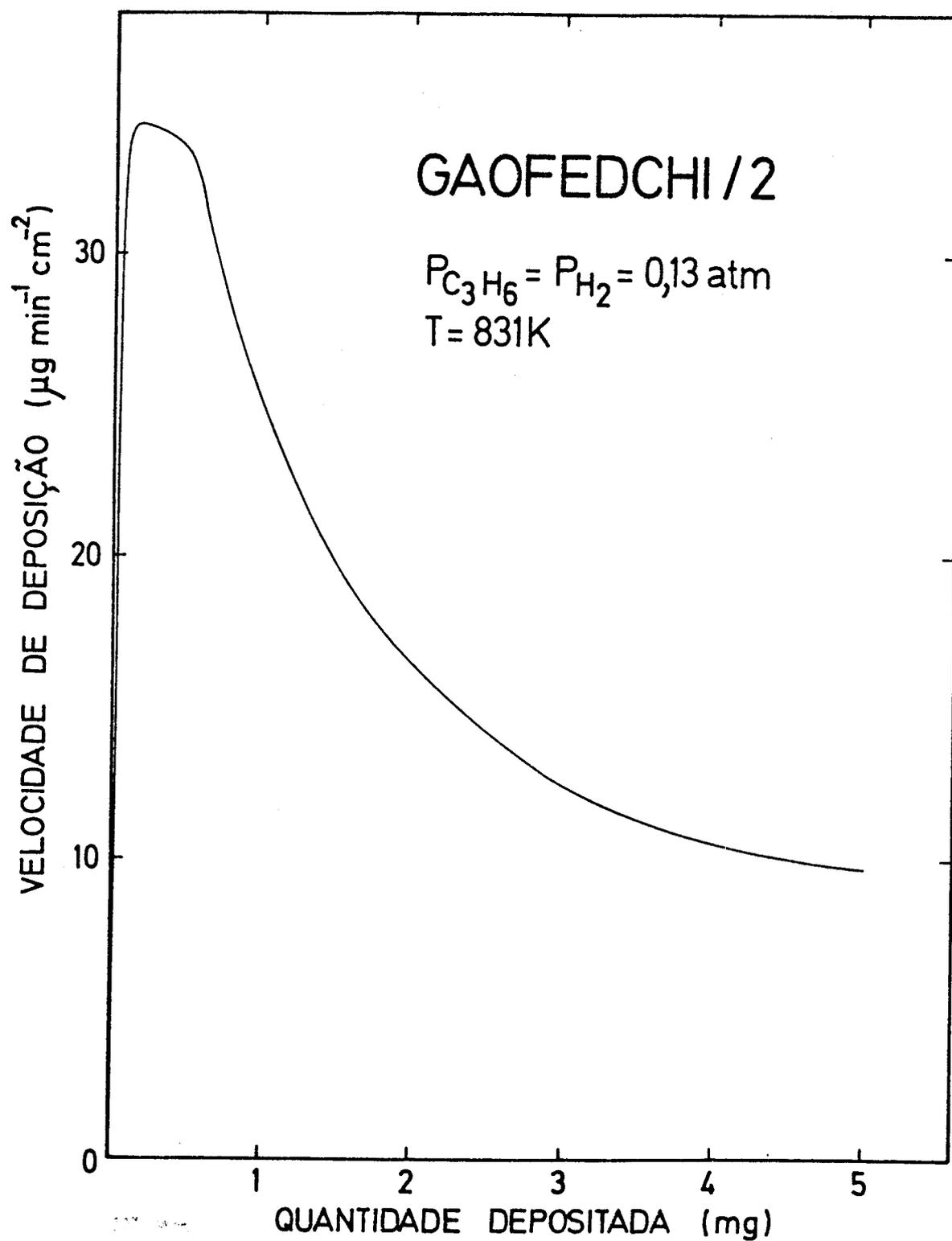


Figura 3.22 - Velocidades de deposição na presença de  $H_2 R$  sobre folha de ferro sujeita a um tratamento prévio de oxidação/redução (ensaio GAOFEDCHI/2)

das com as encontradas no ferro em que não se fez pré-oxidação (Fotografia 24), embora eles sejam naturalmente mais compridos em resultado da maior deposição.

Assinale-se também que se detectou oxigênio ao fim das cerca de 4,5 h que durou a deposição (realizada em meio redutor).

Na Figura 3.22 representa-se a variação da velocidade de formação de carbono com a quantidade depositada deste no que diz respeito à experiência GAOFEDCHI/2. Neste caso, a deposição é realizada sobre ferro metálico, mas a superfície da folha sofreu um tratamento anterior de oxidação/redução.

Ao fazer a comparação com o processo de deposição após a simples redução do ferro em  $H_2 R$ , nota-se que o tempo de indução (cerca de 4,5 min) e o tamanho do depósito correspondente à velocidade máxima (0,15 mg) são semelhantes. Todavia a grandeza e a evolução das velocidades são diferentes. Assim, comparando com a Figura 3.16, verifica-se que o seu valor máximo e, de um modo geral, as velocidades associadas a pequenos depósitos são mais elevadas no substrato ferroso com origem no  $FeO$ . Isto compreende-se se atendermos ao aumento de rugosidade e de área superficial que o referido tratamento fatalmente provoca.

Para quantidades de carbono formado superiores a aproximadamente 0,5mg há uma desactivação muito pronunciada, de tal forma que a relação entre as velocidades nos dois casos se inverte.

#### 3.2.4 - Influência do hidrogênio na deposição

É conhecido há muito tempo o efeito positivo da presença de hidrogênio na formação de carbono filamentar em níquel a partir de olefinas (13,48,215, 248). As experiências descritas a seguir provam que se passa o mesmo no ferro.

Num primeiro conjunto de ensaios, realizados sem redução prévia das folhas, interrompeu-se por alguns instantes ( $\approx 40$  min) a admissão de hidrogênio durante a deposição com posterior reintrodução no reactor.

A Figura 3.23 mostra que a partir do momento em que o hidrogênio deixou de ser admitido só se depositaram aproximadamente 0,1 mg de carbono, parando completamente ao fim de 20 min. A readmissão do gás faz aumentar de novo o peso ao fim de um tempo bastante pequeno, embora a uma velocidade menor (Figura 3.24), provavelmente em resultado da encapsulação de parte das partículas metálicas existentes na ponta dos filamentos e responsáveis pelo seu crescimento.

Por seu lado, a formação de carbono na ausência de hidrogênio é extremamente limitada, obtendo-se somente cerca de 0,1 mg/cm<sup>2</sup> ao fim de 3 h de re-

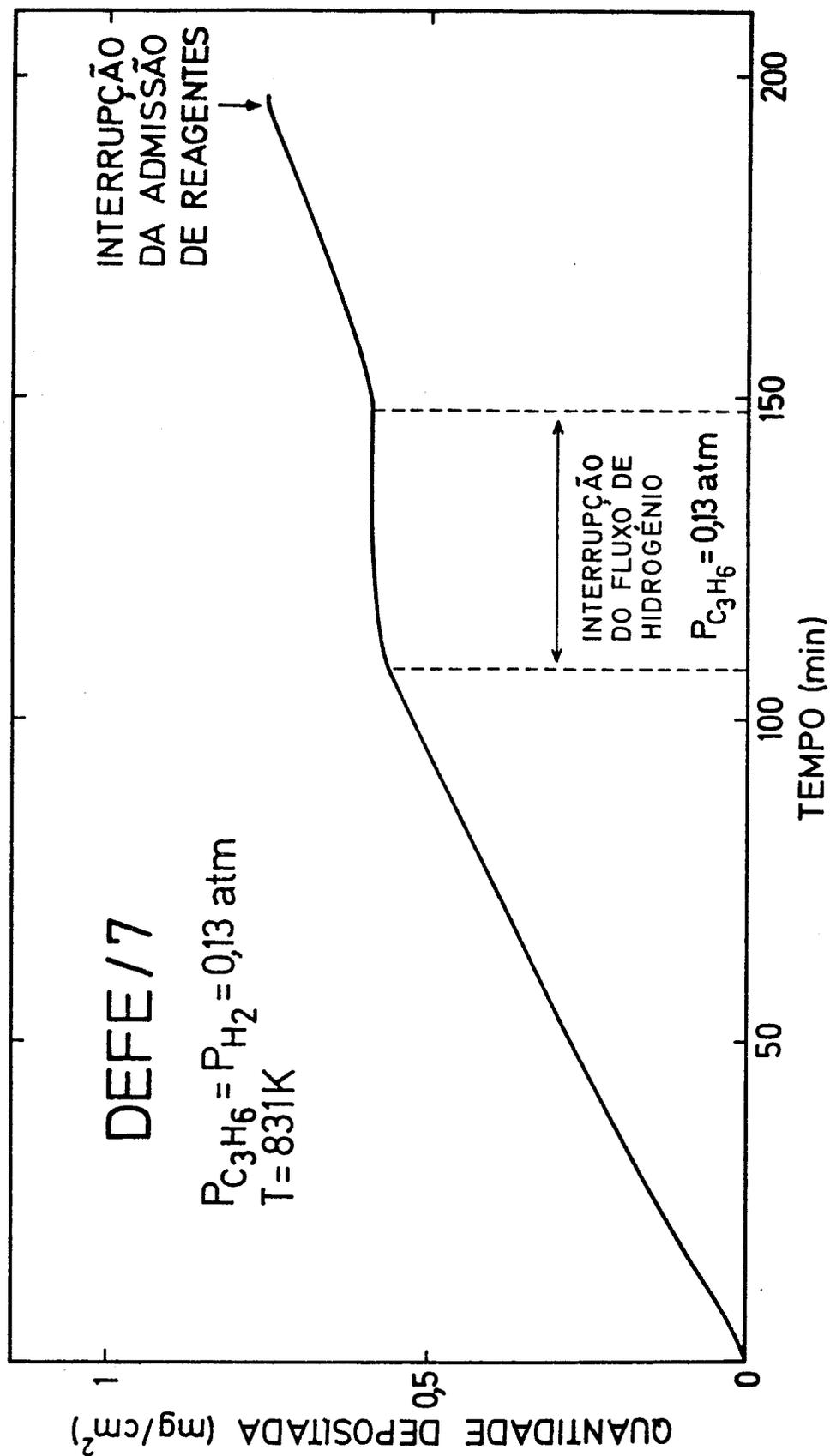


Figura 3.23 - Curva de deposição em ferro sem pré-redução e com interrupção da admissão de  $H_2$  R (ensaio DEFE/7)

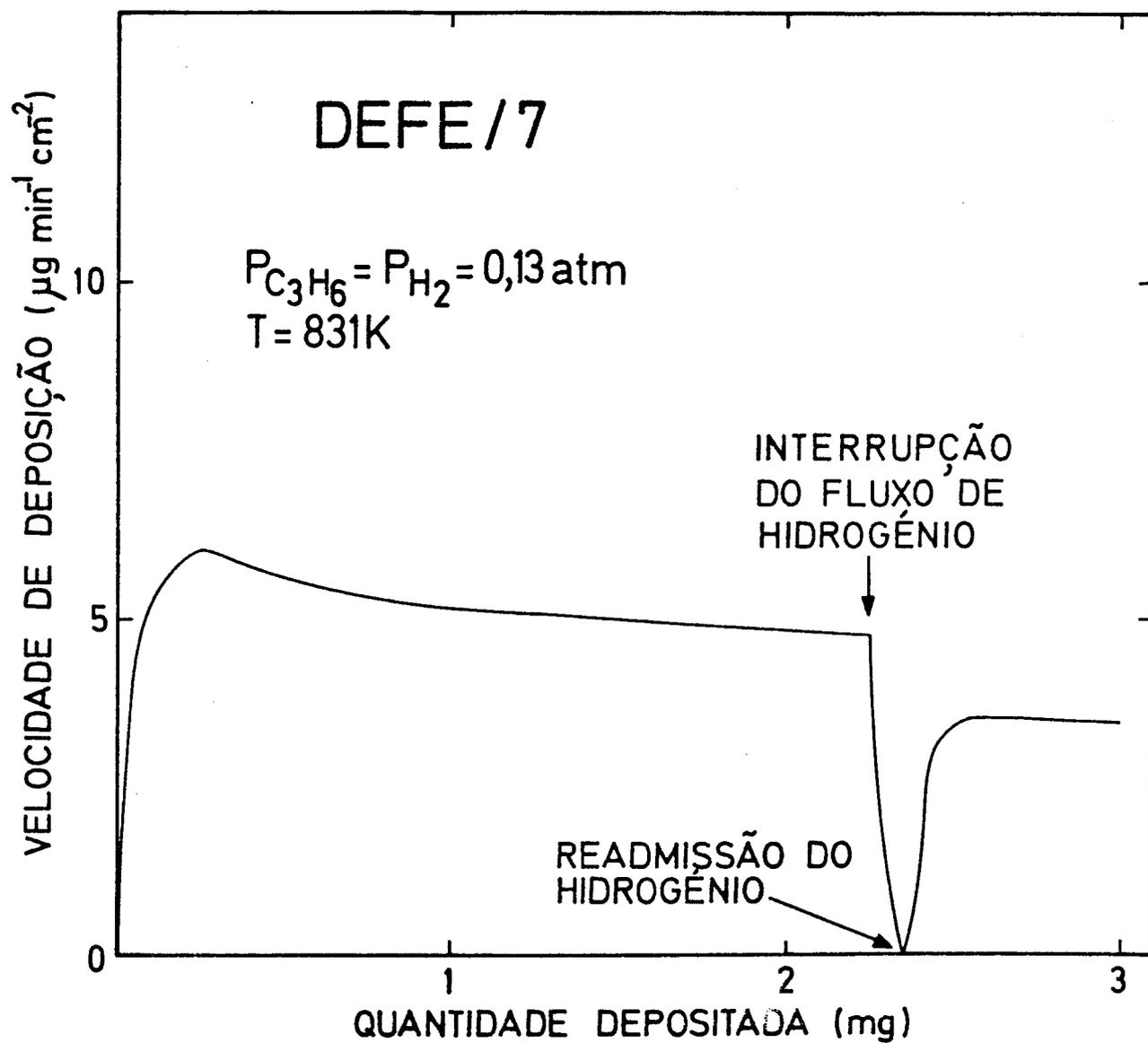


Figura 3.24 - Velocidades de deposição em ferro com interrupção do fluxo de  $H_2$  R (ensaio DEFE/7)

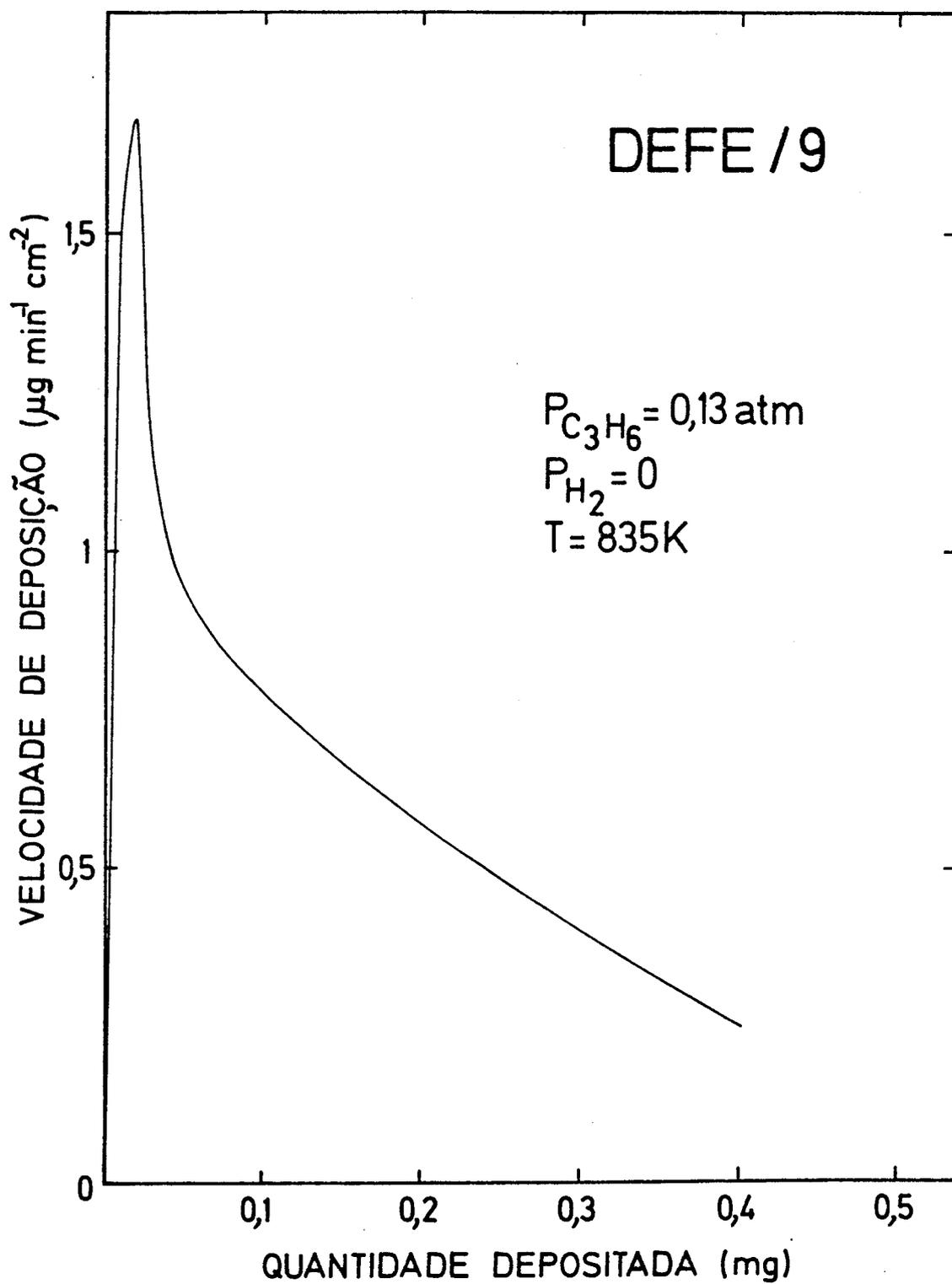


Figura 3.25 - Velocidades de deposição em folha de ferro na ausência de hidrogênio

acção. A velocidade tem uma forte tendência para se anular, como se torna evidente da análise da Figura 3.25. Refira-se ainda que não se observou carbono filamental, excepto em certas zonas do rebordo da folha, mas muito incipiente.

### 3.3 - GASIFICAÇÃO DOS DEPÓSITOS COM PROGRAMAÇÃO LINEAR DE TEMPERATURA

Com o objectivo de caracterizar do ponto de vista da reactividade os depósitos de carbono formados sobre níquel e ferro nas condições experimentais referidas nas duas primeiras secções deste capítulo, foram executados vários ensaios de gasificação com crescimento linear da temperatura. Utilizaram-se como reagentes dióxido de carbono e o hidrogénio com diferentes graus de pureza, assim como misturas dos dois gases.

Esta técnica tem sido usada frequentemente nos últimos tempos (144-148, 182-185, 203, 206-213, 272, 413-417) com o propósito de estudar os mecanismos de algumas reacções (por exemplo, a metanação) e os processos de coqueificação e regeneração dos catalisadores (ver secção 1.5.2.1).

As velocidades de gasificação foram obtidas por derivação das curvas de peso experimentais (registadas conjuntamente com a temperatura) e não a partir da evolução da concentração dos produtos gasosos ( $\text{CO}$  ou  $\text{CH}_4$ , se os reagentes forem respectivamente  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2$ ), o que é mais habitual.

O procedimento posto em prática nesta investigação tem algumas vantagens, pois evita ter de se fazer a análise da fase gasosa à saída do reactor (por exemplo, por cromatografia). Na verdade, comportando-se o reactor associado à microbalança como diferencial, as conversões são baixas e os produtos encontram-se vulgarmente muito diluídos na mistura constituída pelos reagentes não convertidos e pelo azoto. Este facto poderia levar a cometer erros relativamente importantes na determinação experimental das respectivas concentrações.

Por seu lado, a principal desvantagem do método utilizado relaciona-se com a dificuldade em detectar eventuais reacções secundárias. Quando estas envolvem aumento ou perda de peso das amostras, é muitas vezes possível o reconhecimento da sua existência apenas pela análise das curvas termogravimétricas, mas para a sua identificação será necessário recorrer a outro tipo de informações, nomeadamente a análise qualitativa e quantitativa dos produtos gasosos formados.

O problema desta natureza surgido durante as experiências realizadas resulta da oxidação das folhas de níquel e, sobretudo, de ferro em presença de dióxido de carbono, fenómeno que faz aumentar o seu peso, interferindo assim com a gasificação e mascarando os resultados da forma que se verá adi-

ante.

Os termogramas em presença dos vários agentes gasificantes foram obtidos partindo de aproximadamente 5 mg de depósito e com uma velocidade de aquecimento de cerca de 0,1 K/s, desde a temperatura de deposição ou desde a temperatura ambiente após arrefecimento em atmosfera inerte (azoto).

A representação gráfica dos valores calculados da velocidade de gasificação em função da temperatura dará origem a uma curva com um ou mais *picos*, melhor ou pior diferenciados uns dos outros. Cada um deles refere-se à reacção de um tipo particular de carbono existente no depósito. Então, parece bastante apropriado caracterizá-los do ponto de vista da reactividade pelas temperaturas,  $T_p$ , a que ocorrem os máximos daqueles *picos* (pontos de inflexão na curva do peso), o que foi feito no presente trabalho.

### 3.3.1 - Gasificação a temperatura programada dos depósitos formados em folhas de níquel

Os primeiros ensaios foram realizados com reagentes gasosos (dióxido de carbono, hidrogénio e misturas dos dois) de características industriais que contêm quantidades relativamente importantes de vapor de água e, sobretudo, oxigénio (ver Tabela 2.1), espécies com grande capacidade gasificante. As curvas de variação de peso resultantes podem ser vistas nas Figuras 3.26, 3.27 e 3.28 conjuntamente com a evolução das velocidades, expressas como  $dX/dT$  em que  $X$  é a conversão ( $X$ =perda de peso/peso inicial) e  $T$  a temperatura absoluta. Indicam-se também as temperaturas  $T_0$  às quais se iniciaram os termogramas e que, neste caso, correspondem às temperaturas de deposição.

Na Figura 3.26, referente à gasificação com hidrogénio Industrial (experiência GANIHI/A), nota-se o aparecimento de um único *pico* na curva das velocidades. Contudo, a relativa estabilização destas entre cerca de 1100 e 1200 K pode ser atribuída à existência de uma segunda forma de carbono mais resistente à hidrogenação.

A reacção com o dióxido de carbono (Figura 3.27) é bastante mais rápida, obtendo-se uma velocidade máxima 2,7 vezes superior a uma temperatura mais baixa (880 K em comparação com 938 K no caso do  $H_2$ ).

Saliente-se que ocorre em simultâneo a oxidação superficial da folha, fenómeno bem evidenciado pelo aumento de peso na zona final do termograma e pela coloração esverdeada adquirida pela amostra após execução do ensaio. No entanto, não parece que este facto tenha uma influência importante nos resultados, porque as velocidades associadas àquela transformação são extremamente pequenas na gama de temperaturas em que se dá a gasificação.

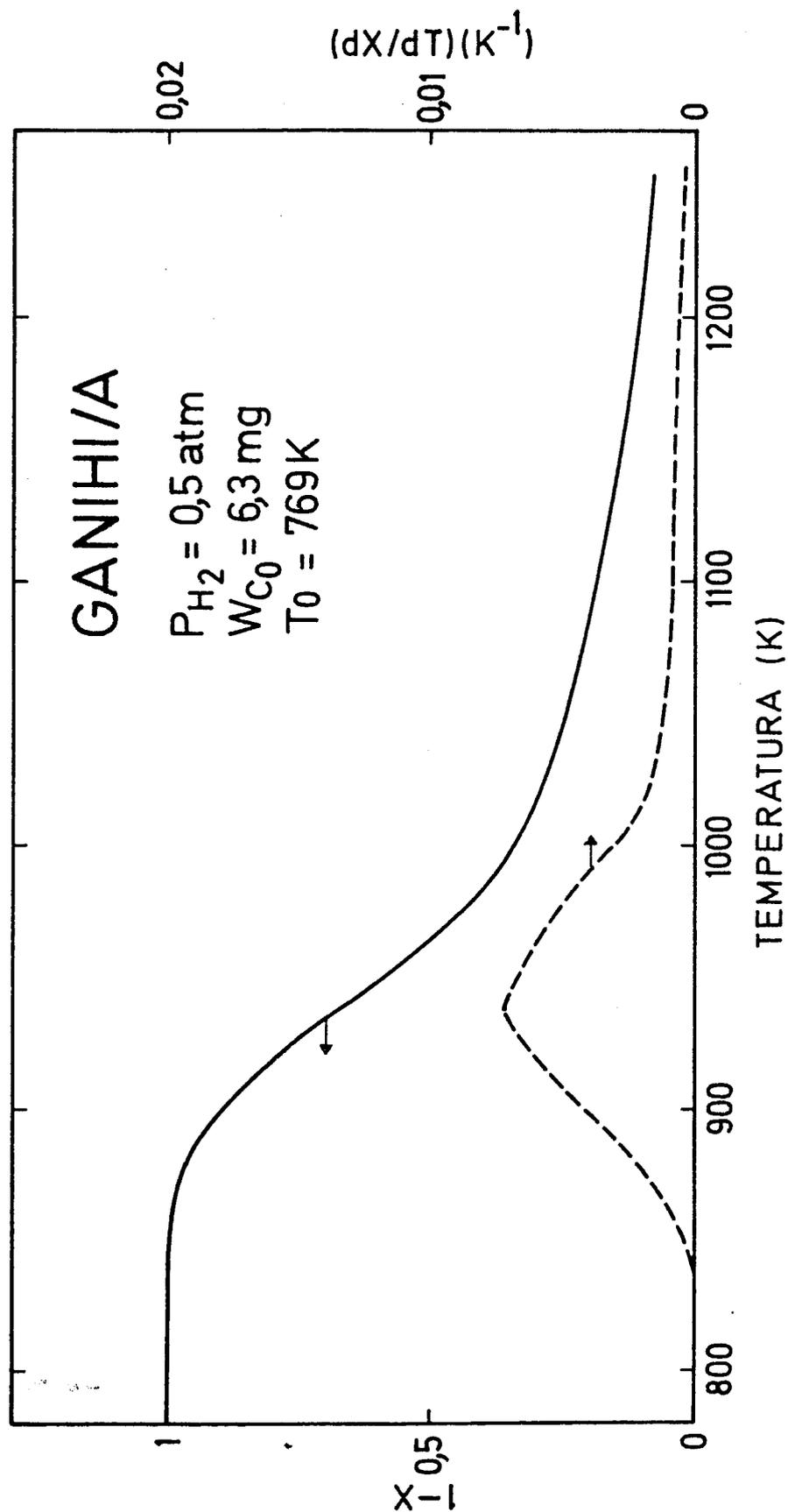


Figura 3.26 - Gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) com  $H_2$  Industrial do carbono depositado em folha de níquel (— Curva termogravimétrica; --- Velocidade de perda de peso)

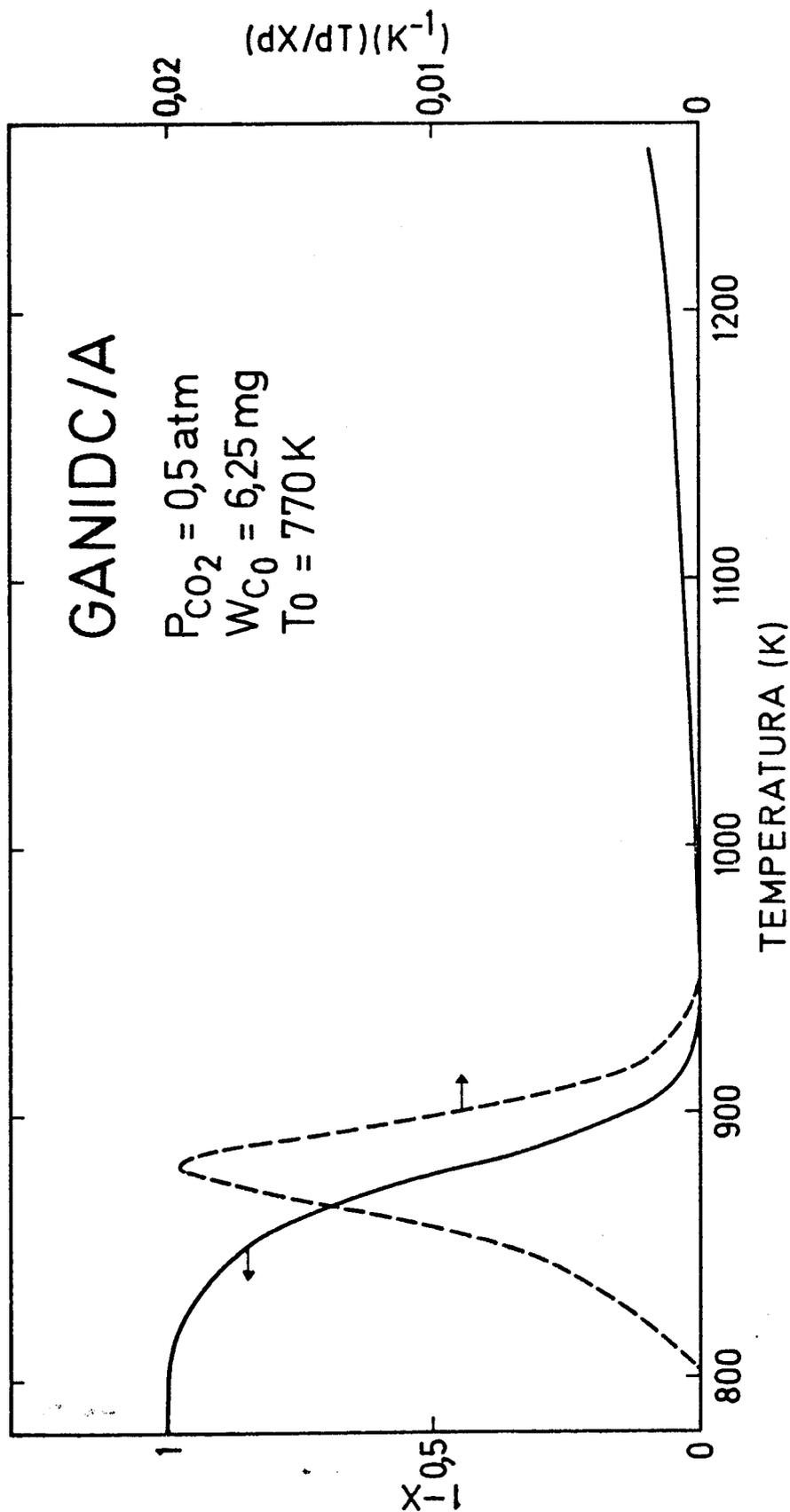


Figura 3.27 - Gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) com  $CO_2$  Industrial do carbono depositado em folha de níquel (— Curva termogravimétrica; --- Velocidade de perda de peso)

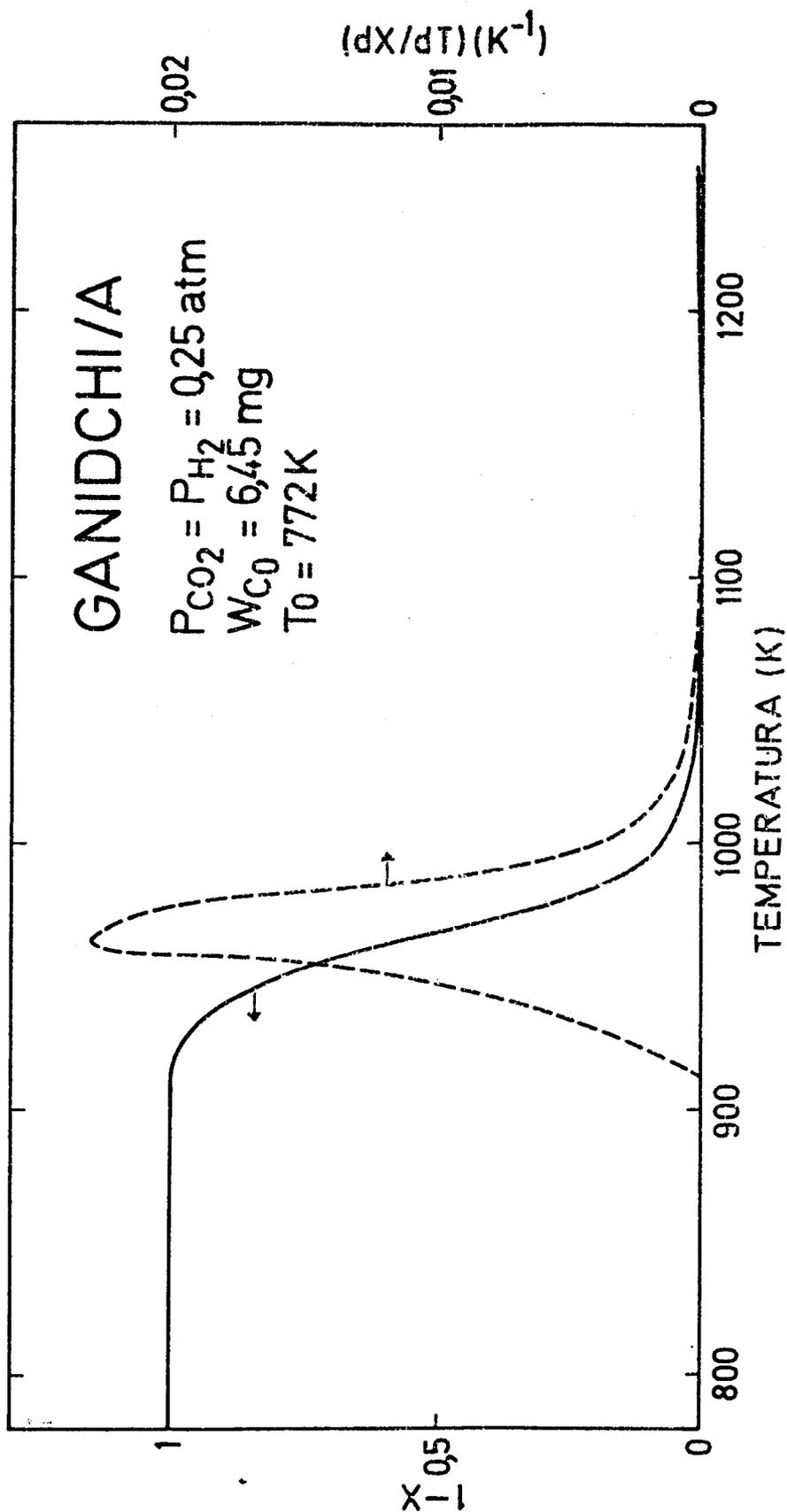


Figura 3.28 - Gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) com mistura de  $CO_2$  Industrial e  $H_2$  Industrial do carbono depositado em folha de níquel (— Curva termogravimétrica; --- Velocidade de perda de peso)

Com a mistura de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  (Figura 3.28) conseguem-se também velocidades de gasificação elevadas, com a vantagem adicional de se impedir quase totalmente a oxidação das amostras. De facto, apenas se detectaram vestígios de oxigênio na microanálise por dispersão de raios-X da folha previamente utilizada no ensaio GANIDCHI/A.

A interpretação do termograma é dificultada pela possibilidade de formação de vapor de água através de uma reacção lateral de metanação catalisada pelo níquel ( $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou, mais provavelmente, pela redução do  $\text{FeO}$  com hidrogênio. Na realidade, observou-se durante o ensaio a condensação de algumas gotas de água no tubo de escape do reactor.

Em consequência das elevadas temperaturas envolvidas, as cristalites de níquel, presentes na extremidade dos filamentos de carbono depois da deposição, podem sinterizar entre si durante a gasificação constituindo filmes metálicos por cima das superfícies originais (Fotografia 25) ou mesmo ligarem-se à folha-mãe contribuindo para aumentar apreciavelmente a sua rugosidade (Fotografia 26).

Os resultados alcançados com gasificação a temperatura programada na presença de  $\text{CO}_2$  N45 (ensaio GANIDC/B), representados na Figura 3.29, são muito semelhantes aos obtidos com  $\text{CO}_2$  Industrial (Figura 3.27), nomeadamente no que diz respeito à temperatura para a qual se atinge a velocidade máxima. Esta última é ligeiramente menor, facto que se pode explicar pela maior pureza do gás, que contem apenas quantidades insignificantes de oxigênio e vapor de água. Por outro lado, o peso começa a diminuir a uma temperatura inferior (776 K em comparação com 803 K), o que provavelmente reflecte a circunstância de se ter iniciado o termograma à temperatura ambiente e não à de deposição.

Refira-se que se notou um aumento de peso a partir de 695 K e até 776 K totalizando 0,05 mg ou, atendendo à área geométrica da folha, cerca de  $0,013 \text{ mg/cm}^2$ . Isto foi atribuído à oxidação do níquel pelo  $\text{CO}_2$ . Na verdade, as informações respeitantes a essa transformação, contidas na Figura 3.30, são bastante elucidativas (início da oxidação a 679 K e aumento de peso de  $0,012 \text{ mg/cm}^2$  até à temperatura de 776 K). Estes resultados concordam muito bem com os citados acima.

Para  $P_{\text{CO}_2} = 0,5 \text{ atm}$ , as velocidades de oxidação em condições isotérmicas são extremamente pequenas (aproximadamente  $1 \mu\text{g min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  a 1046 K e apenas  $0,2 \mu\text{g min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  a 903 K).

O óxido formado nestes ensaios, com o seu característico tom esverdeado, foi identificado como sendo  $\text{NiO}$  e examinado no microscópio electrónico, bem como o espécime usado previamente na experiência GANIDC/B. A estrutura superficial das amostras é idêntica e tem o aspecto mostrado na Fotografia 27.

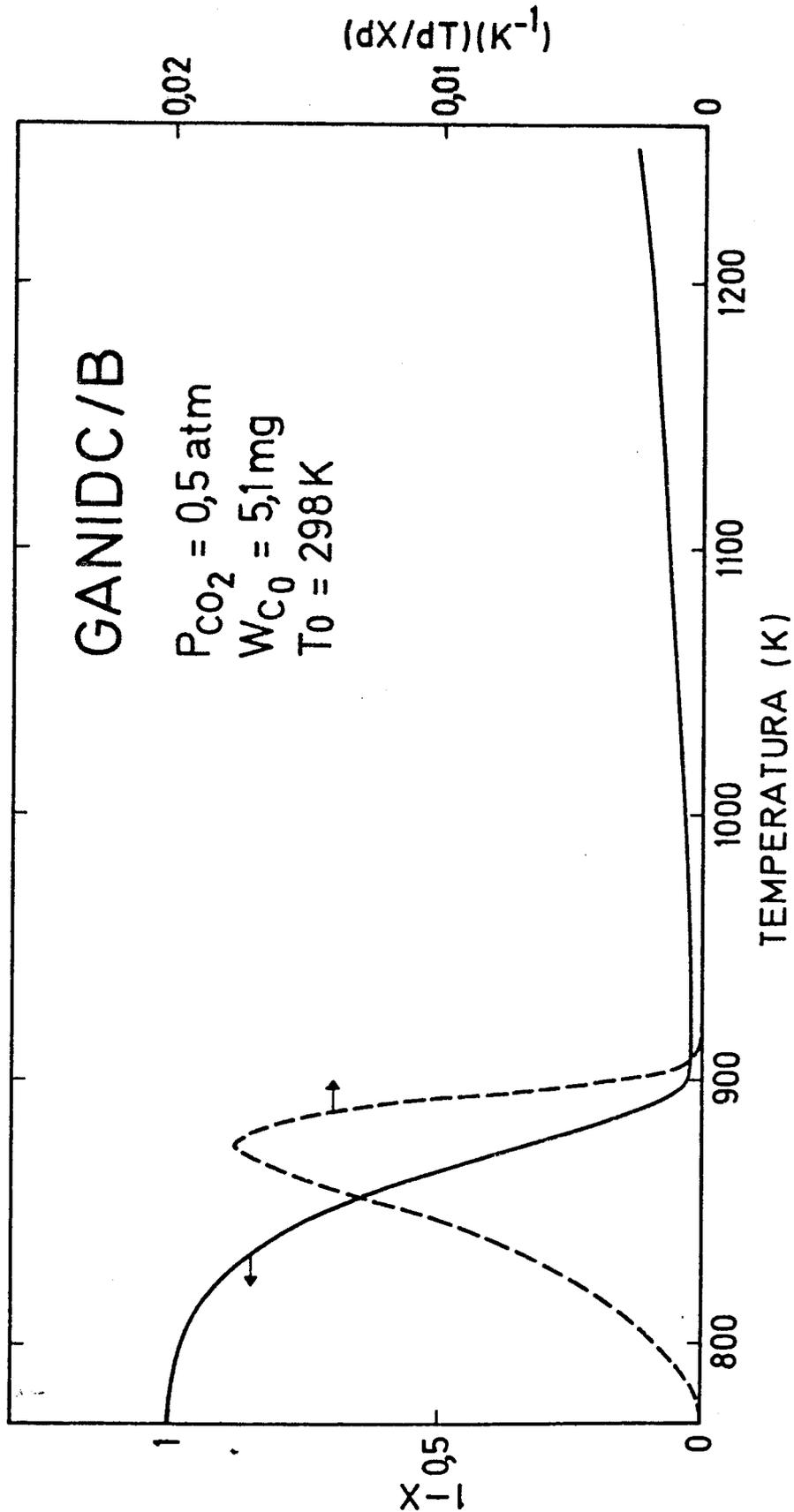


Figura 3.29 - Gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) com  $CO_2$  *N45* do carbono depositado em folha de níquel (— Curva termogravimétrica; --- Velocidade de perda de peso)

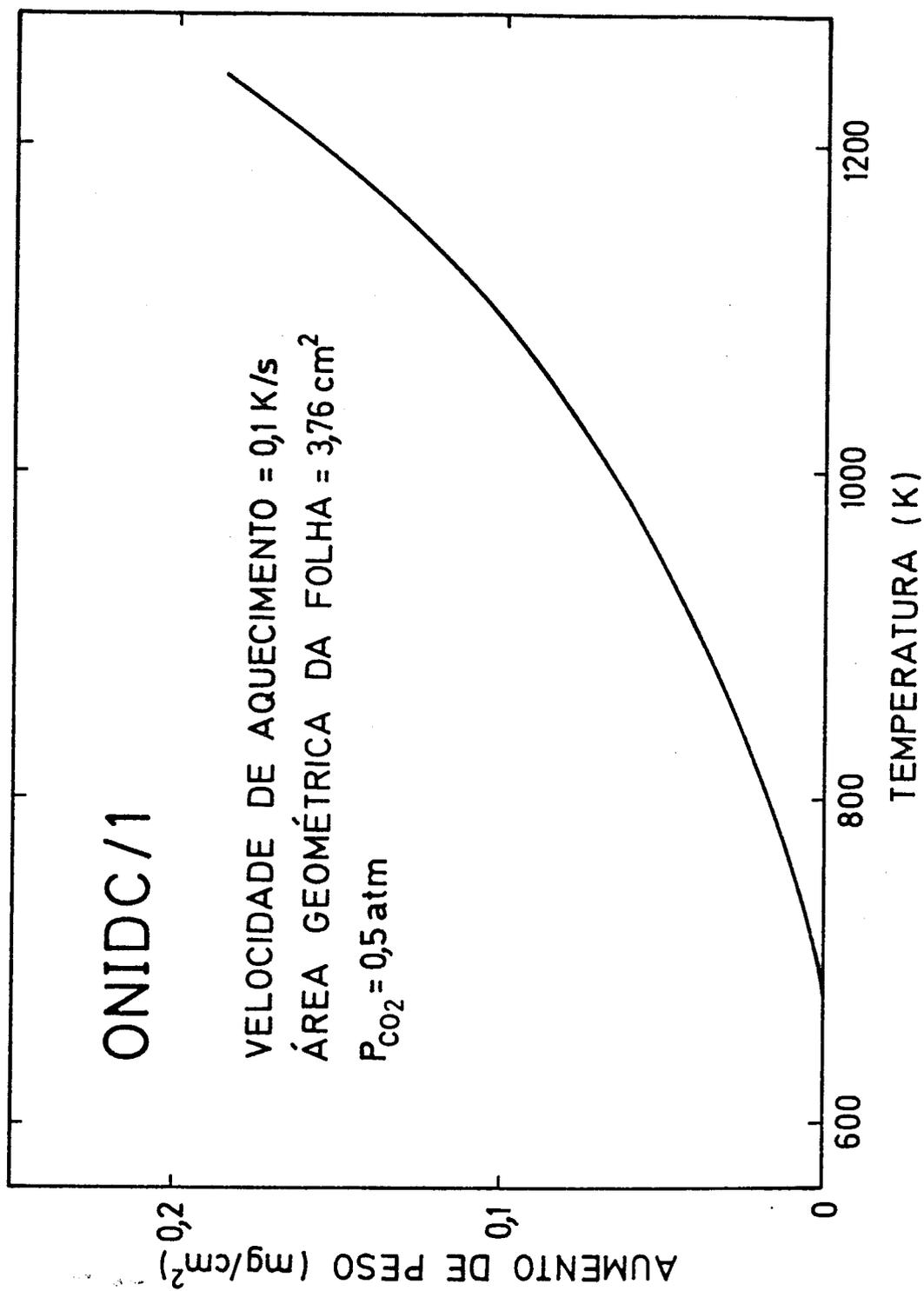
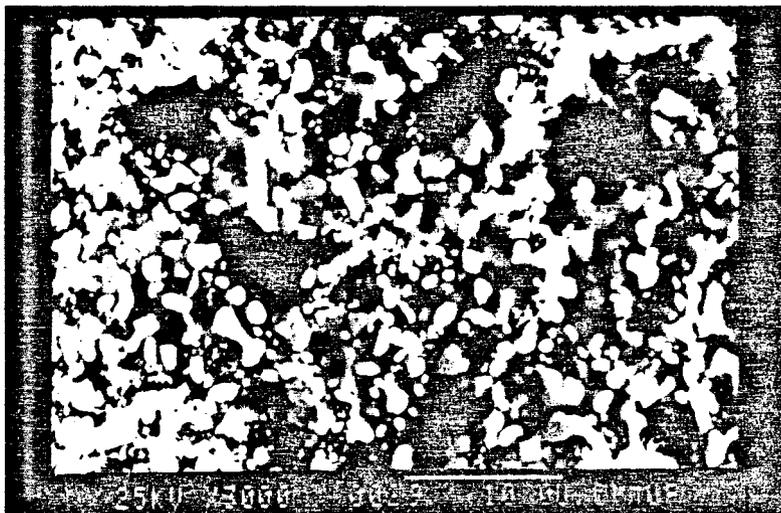
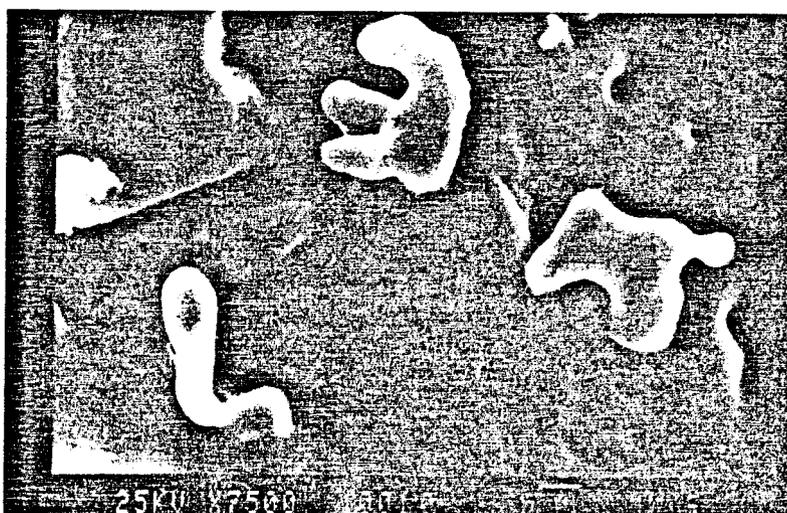


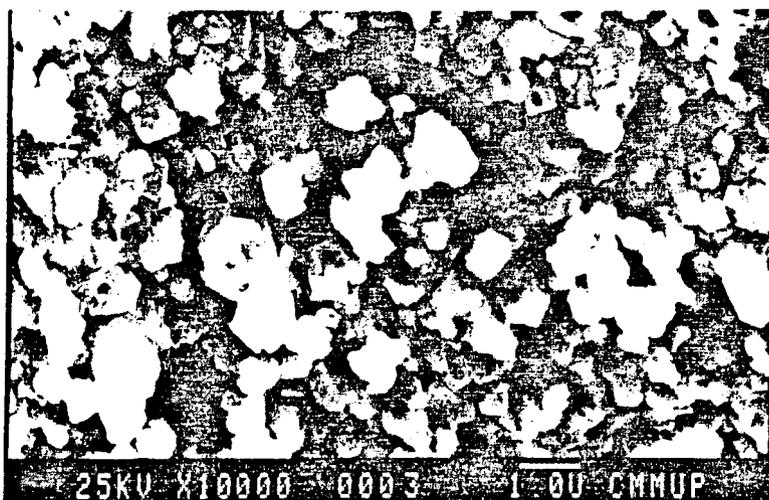
Figura 3.30 - Oxidação de folha de níquel pelo CO<sub>2</sub> N45 com programação linear de temperatura a 0,1 K/s



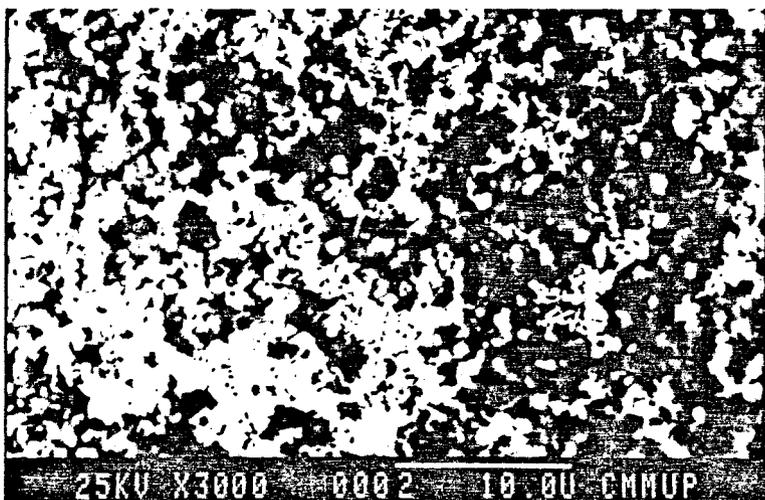
Fotografia 25 - Estrutura metálica granular por cima da superfície da folha de níquel (ensaio GANIDCHI/A)



Fotografia 26 - Superfície da folha de níquel após gasificação a temperatura programada com H<sub>2</sub> Industrial (ensaio GANIDI/A)



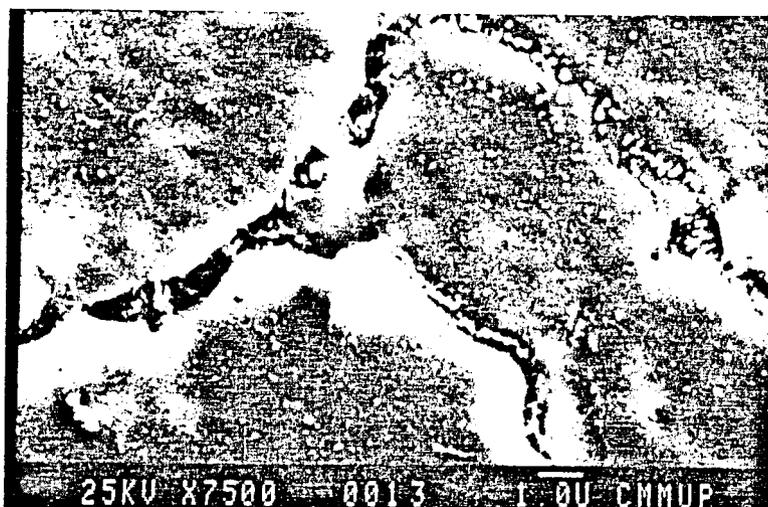
Fotografia 27 - Óxido formado em folha de níquel após gasificação a temperatura programada com CO<sub>2</sub> N45 (ensaio GANIDC/B)



Fotografia 28 - Filme sobre a superfície da folha de níquel após gasificação do depósito (ensaio GANIDC/B)



Fotografia 29 - Carbono não gasificado em folha de níquel após reacção com  $H_2$  R a temperatura programada (ensaio GANIHI/I)



Fotografia 30 - Superfície da folha de níquel após gasificação a temperatura programada com  $H_2$  R (ensaio GANIHI/I)

No último caso, aparece também um filme sobre a folha (Fotografia 28) cuja origem mais provável é a sinterização das pequenas partículas metálicas associadas ao crescimento do carbono filamentar, que entretanto foi totalmente removido por gasificação.

As observações mais interessantes foram feitas no decurso da gasificação do carbono com  $H_2 R$ , uma vez que nos respectivos termogramas se identificaram sem margem para dúvidas dois tipos de carbono de reactividade muito diferente, o que não tinha sido possível na experiência GANIHI/A (realizada com  $H_2$  Industrial).

Executaram-se vários ensaios, com e sem arrefecimento intermédio após a deposição. Em qualquer dos casos, a reprodutibilidade é bastante boa, como se verifica nas Figuras 3.31 e 3.32 referentes às curvas de perda de peso obtidas em quatro das experiências (duas de cada tipo).

As velocidades de gasificação correspondentes, medidas por  $dX/dT$ , estão representadas respectivamente nas Figuras 3.33 e 3.34, que tornam evidente a existência de dois picos e, portanto, de duas formas distintas de carbono. A temperatura à qual eles se separam (associada a um mínimo relativo de velocidade) é cerca de 1100 K.

De modo a facilitar o exame das analogias e das diferenças entre os diversos ensaios considerados nesta secção, resumem-se as suas principais características na Tabela 3.11.

O confronto entre os valores de  $T_p$  e das velocidades máximas apresentados mostra que o dióxido de carbono é um agente gasificante muito mais poderoso do que o hidrogénio.

Por outro lado, é de salientar que os parâmetros obtidos dependem das condições experimentais, nomeadamente da velocidade de aquecimento e da temperatura a que se começa a admitir o gás, o que é demonstrado comparando os ensaios GANIHI/K e M ( $T_0$ =temperatura de deposição) com os ensaios GANIHI/I e N ( $T_0$ =temperatura ambiente). Este facto é algumas vezes esquecido quando se fazem experiências do tipo das que se estão aqui a tratar.

A Fotografia 29 mostra o carbono não convertido após a realização do ensaio GANIHI/I. A sua ausência em certas zonas não tem com certeza um significado importante e resulta possivelmente de se ter destacado durante o manuseamento e transporte da amostra. Na verdade, um dos aspectos mais peculiares dos depósitos obtidos em folhas de níquel no decurso deste trabalho é a grande facilidade que têm de se separarem dos respectivos substratos.

O aspecto da superfície da folha de níquel após hidrogenação do carbono com  $H_2 R$  com aumento linear de temperatura (Fotografia 30) é idêntico ao

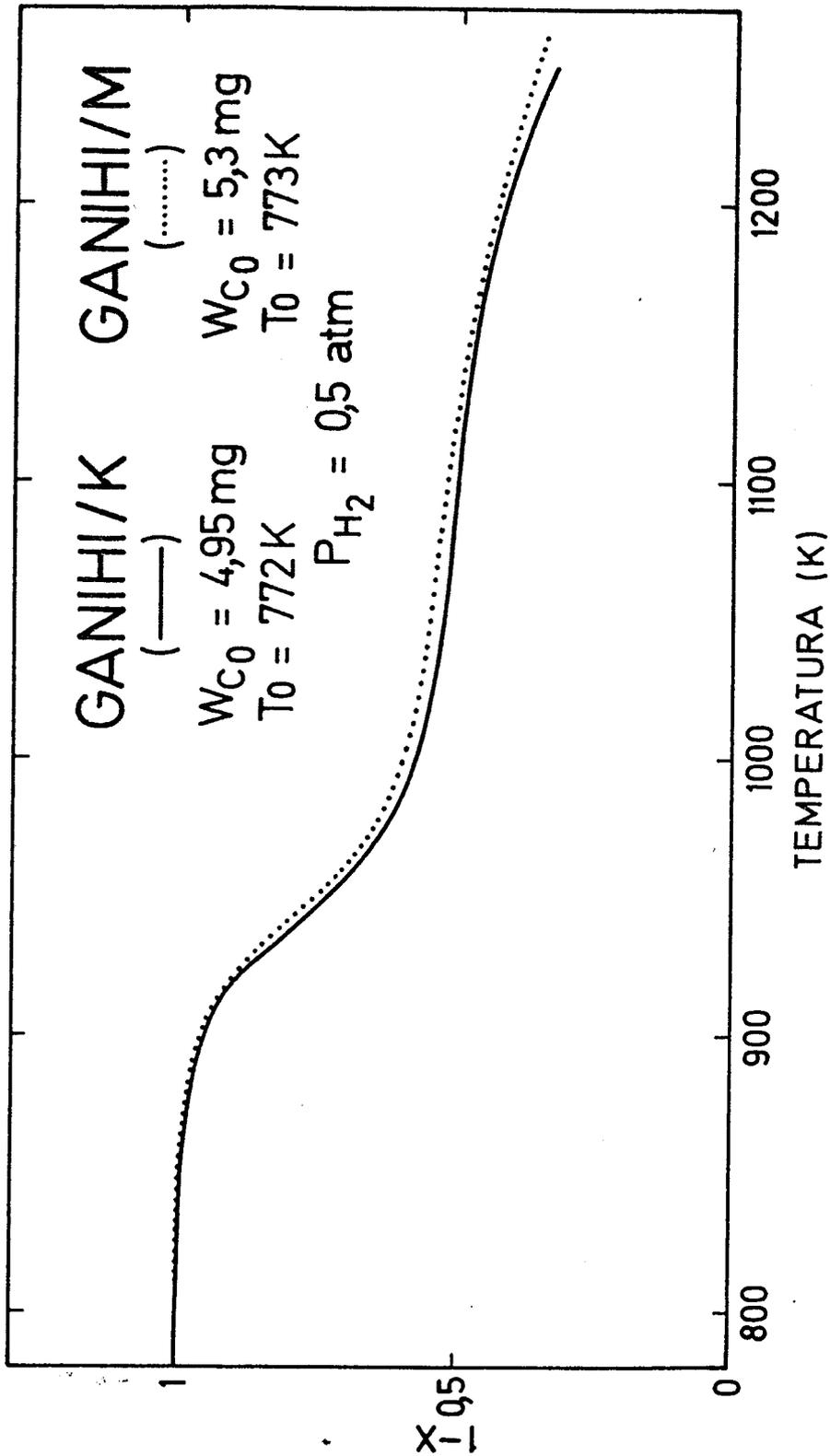


Figura 3.31 - Curvas termogravimétricas na gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) com  $H_2$  R do carbono depositado em folhas de níquel (início à temperatura de deposição)

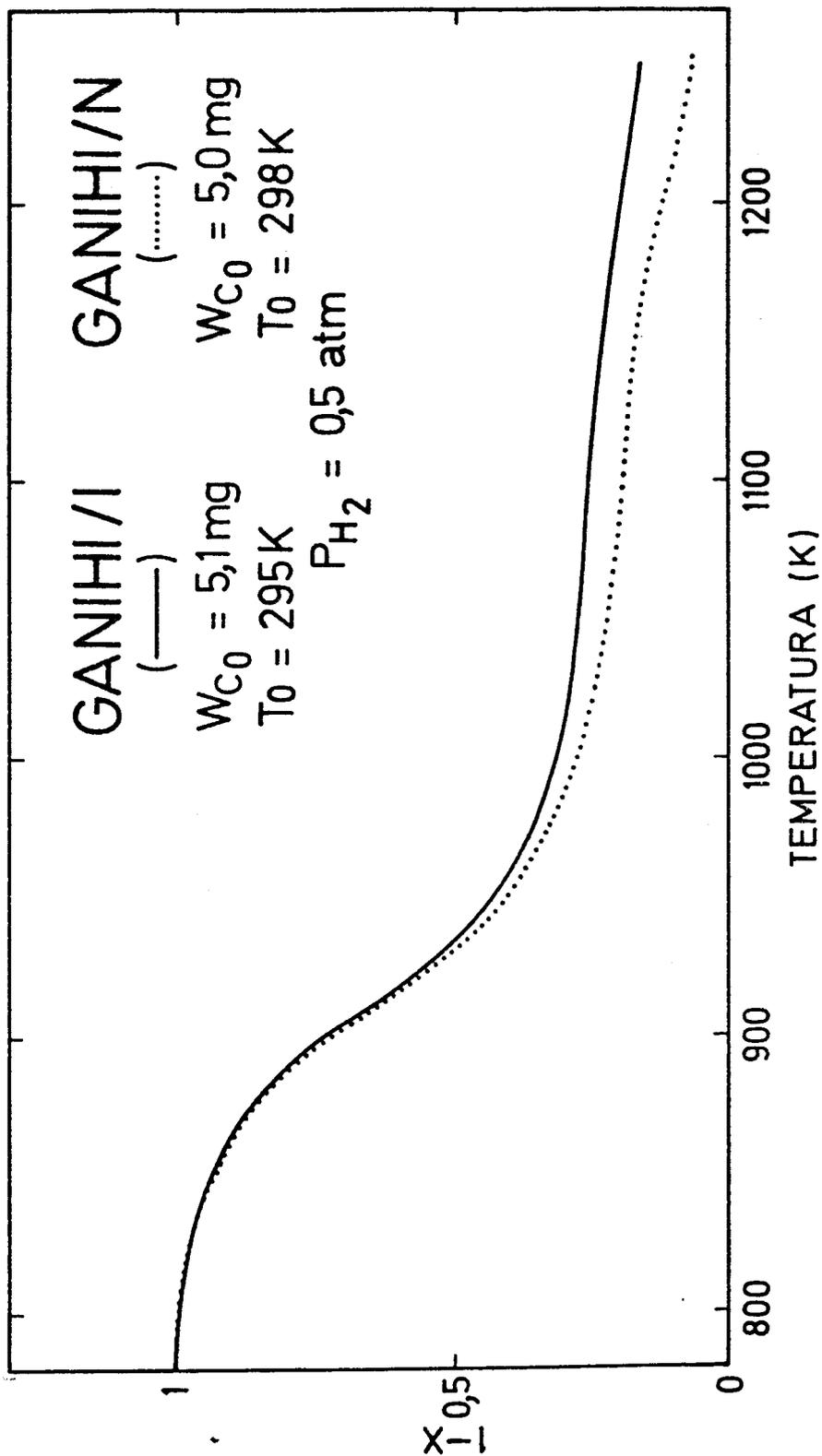


Figura 3.32 - Curvas termogravimétricas na gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) com  $H_2$  e do carbono depositado em folhas de níquel (início à temperatura ambiente)

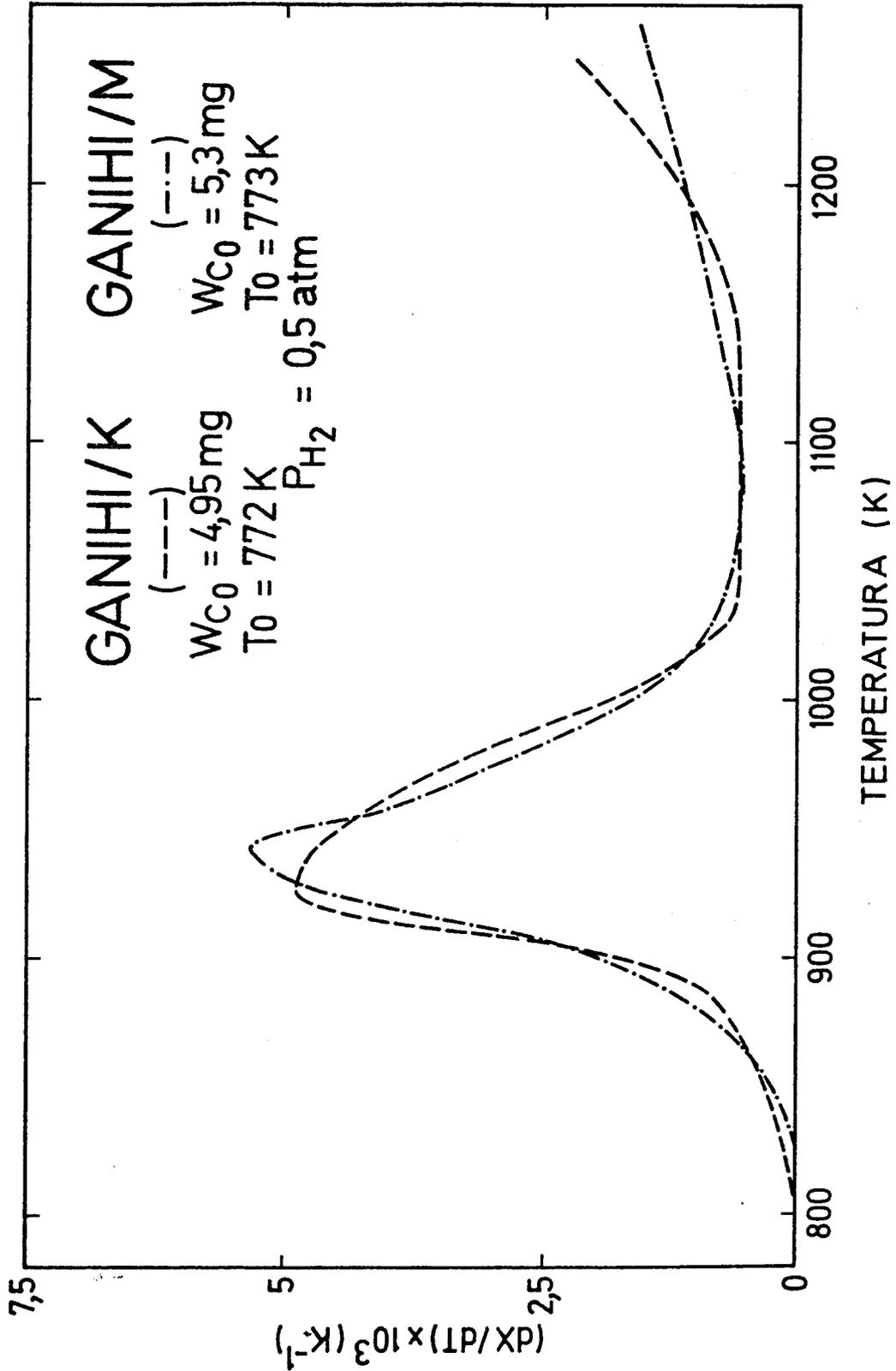


Figura 3.33 - Velocidades de gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) com  $H_2$  R do carbono depositado em folhas de níquel (início à temperatura de deposição)

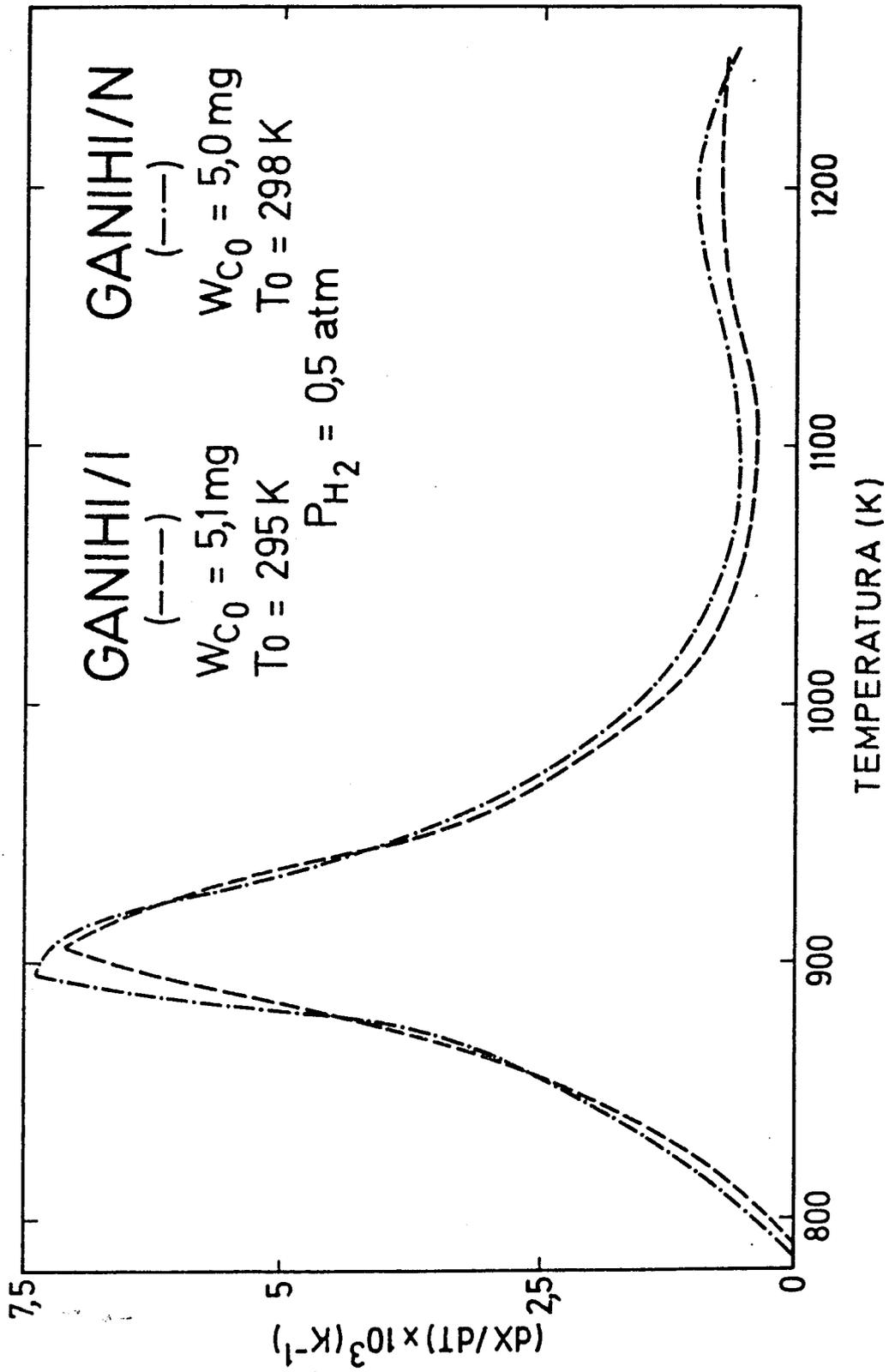


Figura 3.34 - Velocidades de gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) com  $H_2$  R do carbono depositado em folhas de níquel (início à temperatura ambiente)

Tabela 3.11 - Principais características dos ensaios de gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) do carbono depositado em folhas de níquel

Designação do ensaio	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (atm)	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (atm)	W <sub>C<sub>0</sub></sub> (mg)	T <sub>0</sub> (K)	T <sub>i</sub> (K)	19 pico			29 pico		
						T <sub>p</sub> (K)	X <sub>p</sub>	(dX/dT) <sub>p</sub> × 10 <sup>3</sup> (K <sup>-1</sup> )	T <sub>p</sub> (K)	X <sub>p</sub>	(dX/dT) <sub>p</sub> × 10 <sup>3</sup> (K <sup>-1</sup> )
GANIDC/A	0,5 Industrial	-	6,25	770	803	880	0,552	19,7	-	-	-
GANIDC/B	0,5 N45	-	5,1	298	776	875	0,657	17,6	-	-	-
GANIHI/A	- Industrial	0,5	6,3	769	838	938	0,325	7,23	-	-	-
GANIHI/I	-	0,5 <sub>R</sub>	5,1	295	790	906	0,314	7,09	1206	0,804	0,76
GANIHI/K	-	0,5 <sub>R</sub>	4,95	772	806	925	0,131	4,88	≥1249	≥0,667	≥2,21
GANIHI/M	-	0,5 <sub>R</sub>	5,3	773	826	943	0,208	5,36	≥1261	≥0,651	≥1,56
GANIHI/N	-	0,5 <sub>R</sub>	5,0	298	785	895	0,240	7,39	1200	0,880	0,98
GANIDCHI/A	0,25 Industrial	0,25 Industrial	6,45	772	912	964	0,457	23,1	-	-	-

T<sub>0</sub> - temperatura à qual se admite o reagente gasoso; T<sub>i</sub> - temperatura à qual se começa a detectar diminuição de peso;

T<sub>p</sub>, X<sub>p</sub> - temperaturas e conversões associadas aos máximos da velocidade de gasificação, (dX/dT)<sub>p</sub>

resultante da gasificação com  $H_2$  Industrial (ver Fotografia 26). A imagem refere-se a uma área da amostra onde, pelas razões já apontadas, o depósito não convertido se soltou acidentalmente. As partículas que se encontram espalhadas em abundância por toda a superfície mas mais concentradas ao longo das fronteiras de grão são de níquel e pensa-se que provêm das originalmente existentes nas pontas dos filamentos.

### 3.3.2 - Gasificação a temperatura programada dos depósitos formados em folhas de ferro

As experiências de gasificação dos depósitos formados em folhas de ferro com variação linear de temperatura foram levadas a efeito na presença de hidrogénio e dióxido de carbono em estados diferentes de pureza, com diluição em azoto ou não. Também se executaram alguns ensaios com misturas  $CO_2$  Industrial/ $H_2$  Industrial, tendo-se variado as proporções relativas dos dois gases. A Tabela 3.12 condensa os principais resultados obtidos.

As curvas de gasificação e de velocidade referentes ao  $H_2$  Industrial (sô ou diluído a 50% com  $N_2$ ) estão representadas na Figura 3.35. Obviamente, a reactividade é maior com  $P_{H_2}=1$  atm, o que é evidenciado pelo menor valor da temperatura,  $T_p$ , correspondente ao máximo das velocidades de gasificação e pelo facto destas serem mais elevadas. Em qualquer dos casos, apenas se detecta um máximo de velocidade. No entanto, particularmente para  $P_{H_2}=0,5$  atm, a grande largura do *pico* encontrado e a estabilização na vizinhança do máximo podem sugerir a existência de dois tipos de carbono no depósito. De facto, na gasificação com  $H_2 R$  foi possível distinguir dois *picos*, como se verá mais adiante. Os máximos ocorrem a temperaturas relativamente próximas e os respectivos valores não são também muito diferentes um do outro (ver Tabela 3.12). Então, é razoável admitir que, na presença de  $H_2$  Industrial (mais reactivo) e para a gama da microbalança utilizada (totalidade da largura do papel de registo correspondente a 10 mg), não seja visível a separação entre os *picos*.

Após o ciclo de deposição/gasificação as folhas foram observadas no microscópio electrónico. As superfícies apresentam-se extremamente rugosas (Fotografia 31), possivelmente em consequência da reincorporação na sua estrutura das partículas metálicas responsáveis pelo crescimento dos filamentos de carbono. Em certas áreas das amostras as referidas partículas sinterizam entre si, formando um filme metálico sobre as superfícies com o aspecto mostrado na Fotografia 32.

O estudo da gasificação com dióxido de carbono é dificultado pela ocorrência simultânea da oxidação do ferro que, ao contrário do que sucede no níquel, se dá a velocidades apreciáveis na zona de temperaturas em que o carbo-

Tabela 3.12 - Principais características dos ensaios de gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) do carbono depositado em folhas de ferro

Designação do ensaio	P <sub>CO2</sub> (atm)	P <sub>H2</sub> (atm)	W <sub>C0</sub> (mg)	T <sub>0</sub> (K)	T <sub>i</sub> (K)	1º pico			2º pico			
						T <sub>p</sub> (K)	X <sub>p</sub>	(dX/dT) <sub>p</sub> × 10 <sup>3</sup> (K <sup>-1</sup> )	T <sub>p</sub> (K)	X <sub>p</sub>	(dX/dT) <sub>p</sub> × 10 <sup>3</sup> (K <sup>-1</sup> )	
GAFEDC/93	0,5 Industrial	-	5,0	834	929	970	0,390	24,8	-	-	-	-
GAFEDC/94	0,5 Industrial	-	5,0	832	988	999	0,010	1,30	-	-	-	-
GAFEDC/95	0,5 N45	-	5,1	296	994	1031	0,216	19,6	-	-	-	-
GAFEHI/1	-	0,5 Industrial	5,0	832	875	1054	0,370	4,13	-	-	-	-
GAFEHI/2	-	Industrial	5,0	835	875	992	0,370	8,58	-	-	-	-
GAFEHI/94	-	0,5 <sub>R</sub>	5,15	293	824	1045	0,223	2,42	≥1263	≥0,699	>2,27	-
GAFEHI/95	-	0,5 <sub>R</sub>	5,1	834	855	1069	0,412	3,21	1186	0,725	2,98	-
GAFEHI/96	-	0,5 <sub>R</sub>	5,15	831	839	1052	0,301	4,18	1143	0,621	3,39	-
GAFEHI/97	-	0,5 <sub>R</sub>	5,15	299	812	1076	0,369	3,04	1221	0,748	2,54	-

Tabela 3.12 (continuação)

Designação do ensaio	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (atm)	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (atm)	W <sub>C<sub>0</sub></sub> (mg)	T <sub>0</sub> (K)	T <sub>i</sub> (K)	1º pico			2º pico		
						T <sub>p</sub> (K)	X <sub>p</sub> (K <sup>-1</sup> )	(dX/dT) <sub>p</sub> × 10 <sup>3</sup> (K <sup>-1</sup> )	T <sub>p</sub> (K)	X <sub>p</sub>	(dX/dT) <sub>p</sub> × 10 <sup>3</sup> (K <sup>-1</sup> )
GAFEDCHI/2	0,5 Industrial	0,5 Industrial	5,05	835	891	967	0,693	33,6	-	-	-
GAFEDCHI/3	0,739 Industrial	0,261 Industrial	5,05	831	890	959	0,634	31,9	-	-	-
GAFEDCHI/4	0,261 Industrial	0,739 Industrial	5,1	833	923	993	0,559	32,2	-	-	-
GAFEDCHI/6	0,25 Industrial	0,25 Industrial	5,0	832	886	963	0,550	23,2	-	-	-

T<sub>0</sub> - temperatura à qual se admite o reagente gasoso; T<sub>i</sub> - temperatura à qual se começa a detectar diminuição de peso;  
T<sub>p</sub>, X<sub>p</sub> - temperaturas e conversões correspondentes aos máximos da velocidade de gasificação, (dX/dT)<sub>p</sub>

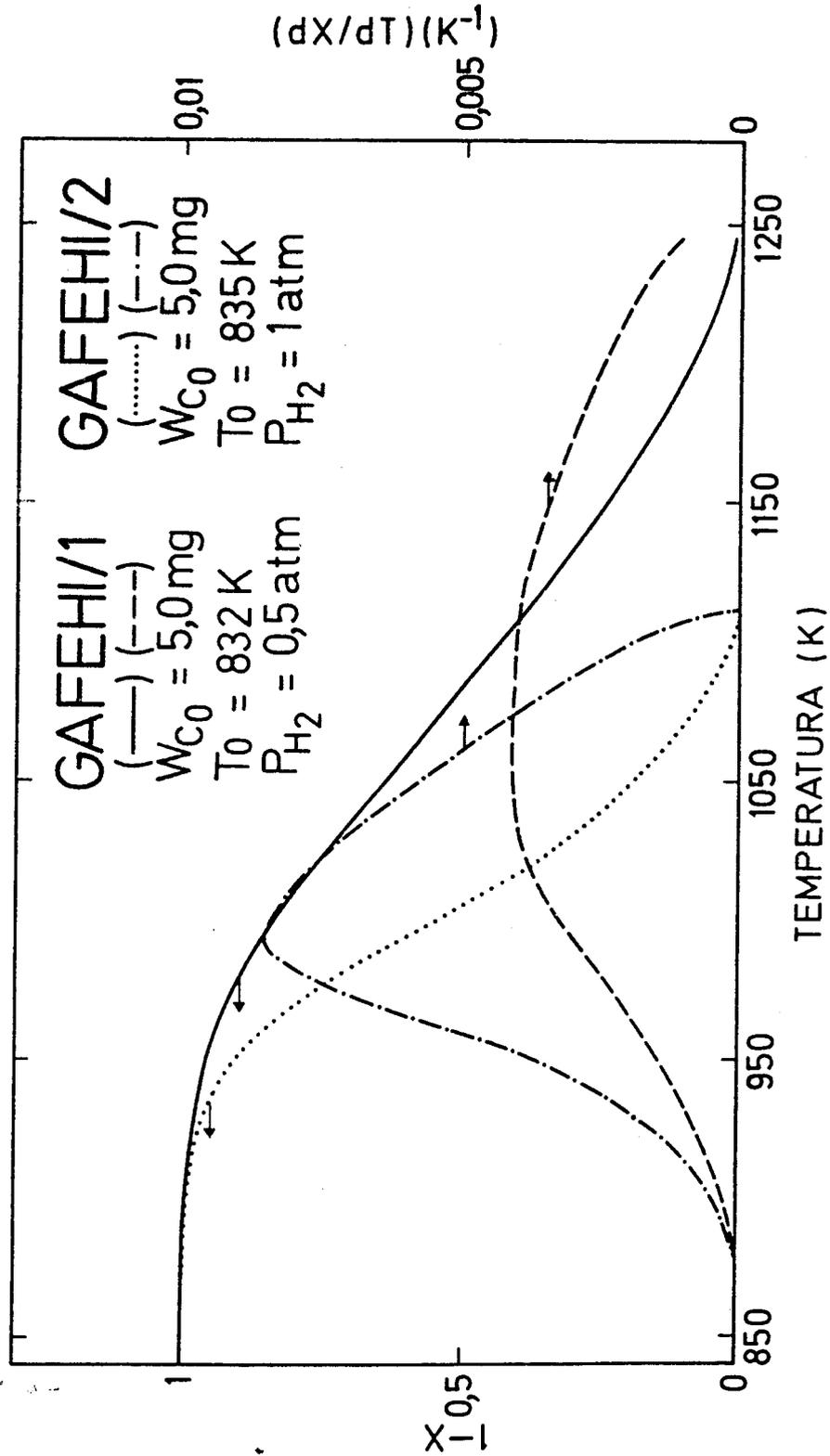


Figura 3.35 - Curvas termogravimétricas e de velocidade na gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) com H<sub>2</sub> Industrial do carvão depositado em folha de ferro

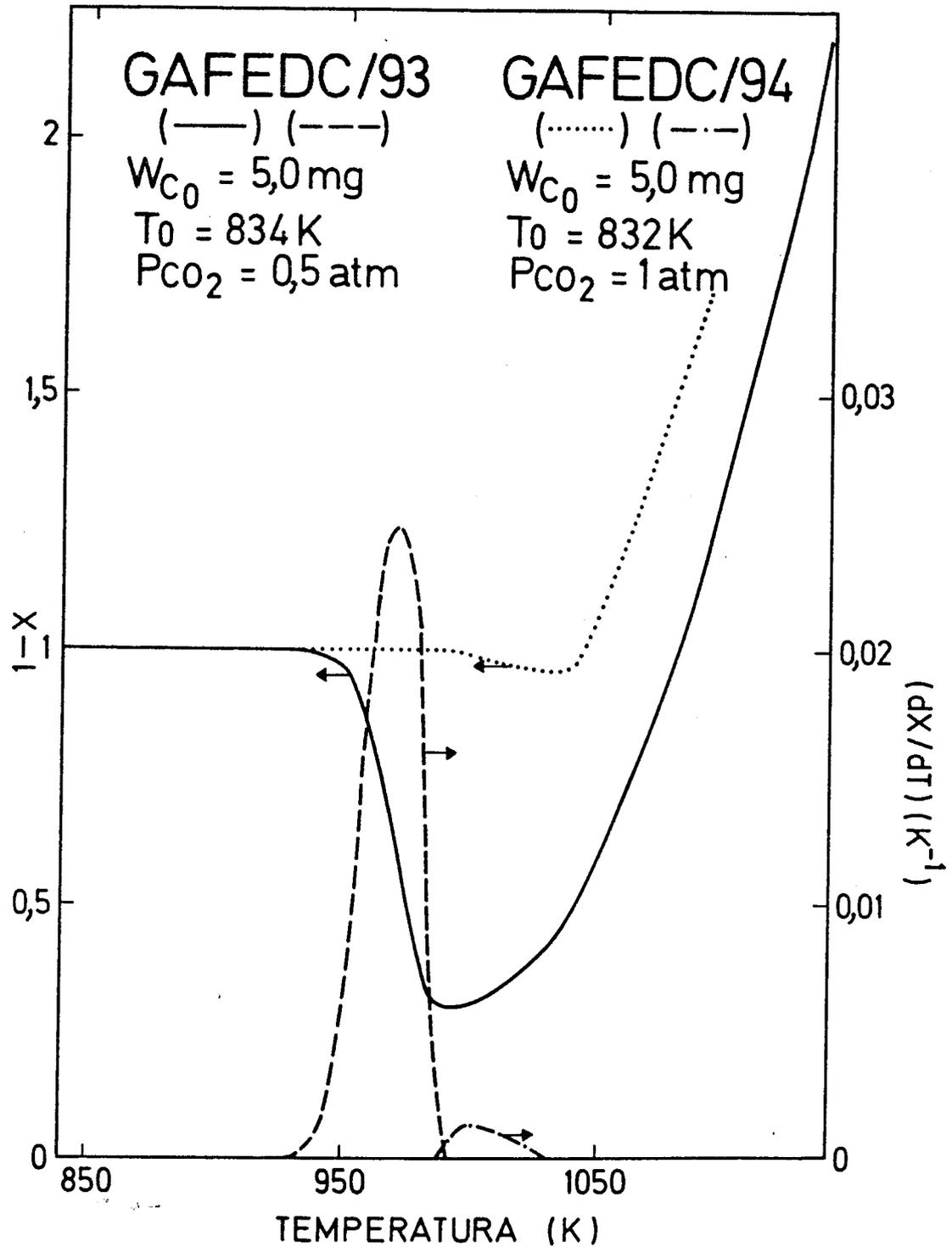


Figura 3.36 - Curvas termogravimétricas e de velocidade na gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) com  $CO_2$  Industrial do carbono depositado em folha de ferro

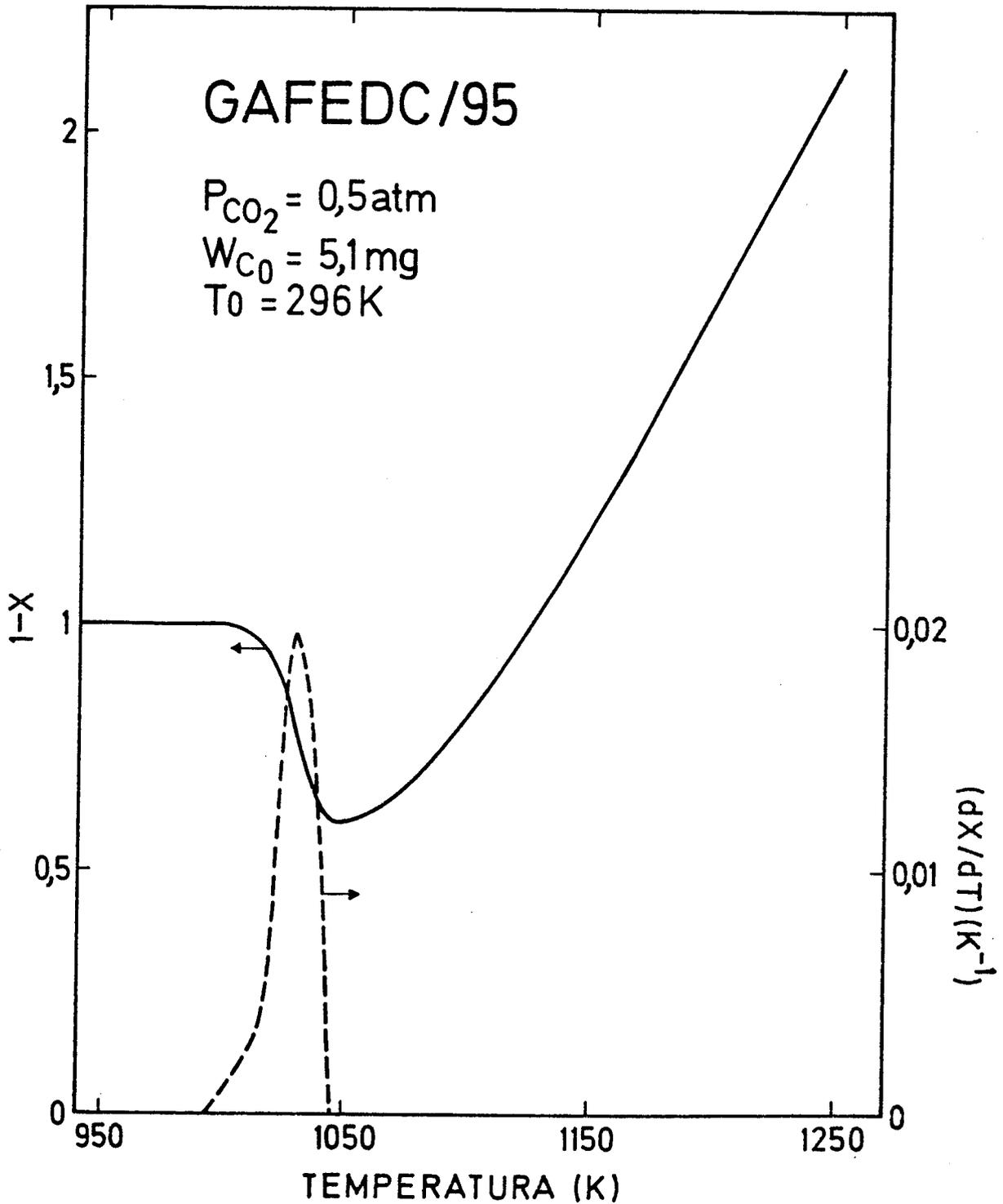
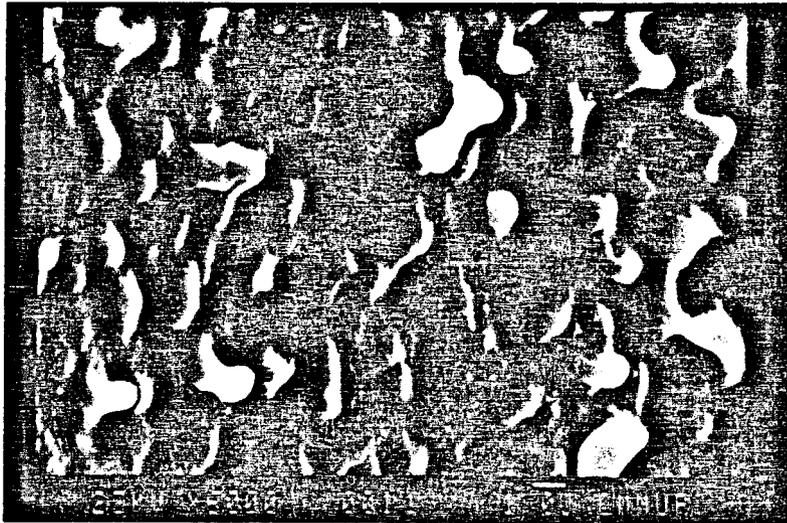
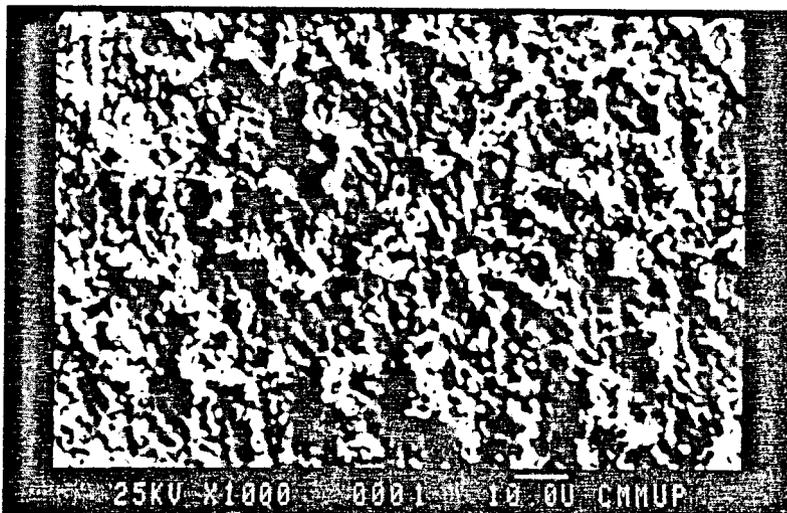


Figura 3.37 - Gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) com  $CO_2$  N45 do carbono depositado em folha de ferro (— Curva termogravimétrica; --- Velocidade de perda de peso)



Fotografia 31 - Superfície da folha de ferro após gasificação a temperatura programada com H<sub>2</sub> Industrial (ensaio GAFEHI/1)



Fotografia 32 - Estrutura metálica sobre a superfície da folha de ferro (ensaio GAFEHI/1)



Fotografia 33 - Superfície da folha de ferro após gasificação a temperatura programada com CO<sub>2</sub> Industrial (ensaio GAFEDC/93)

no reage (ver Figura 3.18). Assim, as curvas termogravimétricas (Figuras 3.36 e 3.37) resultam da combinação de dois processos distintos-um que provoca a diminuição de peso (gasificação do carbono) e outro que o faz aumentar (oxidação do metal).

Nestas experiências notou-se sempre um aumento de peso antes de começar a gasificação. Por exemplo, no ensaio GAFEDC/95 ele começou a ser observado a 649 K, valor muito próximo do determinado na oxidação do ferro com programação de temperatura, 639 K (ver Figura 3.18).

É de esperar que a formação do óxido (que foi identificado como FeO por difracção de raios-X) altere a actividade catalítica para a reacção de gasificação. Portanto, a oxidação actuará também de modo indirecto na cinética global do processo, segundo parece no sentido de dificultar a gasificação. Na verdade, obtiveram-se conversões praticamente de 100% na hidrogenação dos depósitos com H<sub>2</sub> Industrial (Figura 3.35) e seria de esperar que acontecesse o mesmo com o CO<sub>2</sub> Industrial (mais reactivo). Contudo, a observação das amostras no final das experiências revela a presença de quantidades importantes de carbono, sobretudo no ensaio GAFEDC/94 (conduzido com o gás não diluído em azoto), mas igualmente no GAFEDC/93 (Fotografia 33). Verificou-se uma situação idêntica após reacção com CO<sub>2</sub> N45 (Fotografia 34), apesar de se ter atingido uma temperatura bastante superior. A estrutura cristalina observável nas imagens fotográficas corresponde ao FeO formado (comparar com Fotografia 23).

Na experiência GAFEDC/95 encontraram-se valores de T<sub>i</sub> e T<sub>p</sub> maiores do que em GAFEDC/93. Embora no primeiro caso o gás seja mais puro (menos reactivo), o termograma foi iniciado à temperatura ambiente e consequentemente não seriam de esperar diferenças tão grandes (mais de 60 K), até por comparação com o que se passa no níquel. Este facto pode ser explicado pela maior desactivação do catalisador causada por uma oxidação mais profunda antes de se atingir a gama de temperaturas para a qual há gasificação e/ou pela diminuição de reactividade do material carbonado em resultado do arrefecimento intermédio que se segue à deposição.

Em conclusão, o dióxido de carbono gasifica inicialmente os depósitos com grande rapidez, mas provoca a oxidação do ferro com a subsequente diminuição de actividade catalítica. Isto pode ser evitado quase totalmente com a introdução de hidrogénio na mistura reagente, como se vê na Figura 3.38.

Note-se que a oxidação é pouco significativa e que só se começa a dar após gasificação completa do carbono. A microanálise da folha usada na experiência GAFEDCHI/6 revelou apenas a existência de vestígios de oxigénio.

Fizeram-se outros ensaios com misturas CO<sub>2</sub> Industrial/H<sub>2</sub> Industrial,

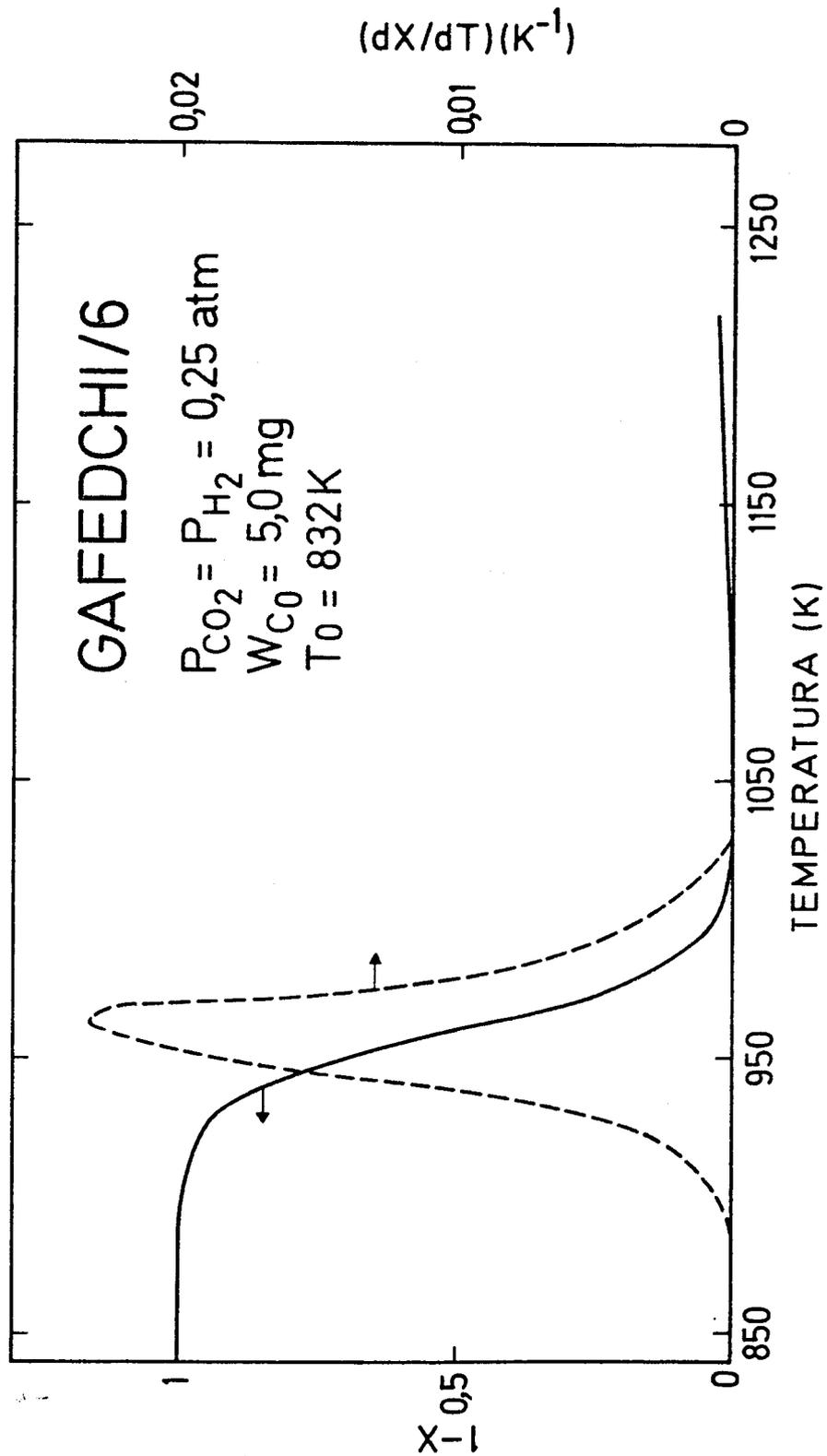


Figura 3.38 - Gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) com mistura de  $CO_2$  Industrial e  $H_2$  Industrial do carbono depositado em folha de ferro (— Curva termogravimétrica; --- Velocidade de perda de peso)

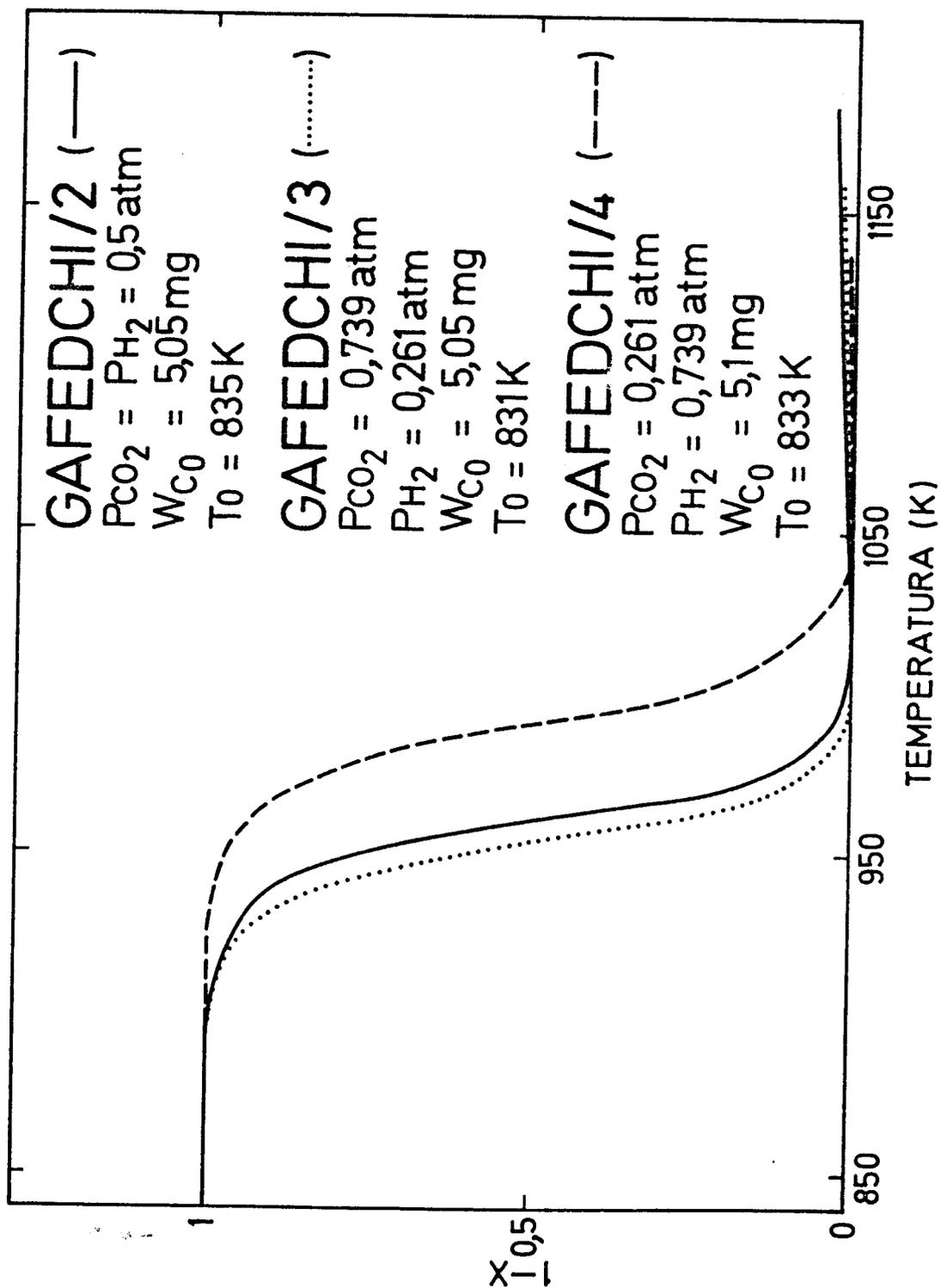


Figura 3.39 - Curvas termogravimétricas na gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) do carbono depositado em folhas de ferro com misturas  $CO_2$  Industrial/ $H_2$  Industrial ( $CO_2+H_2=100\%$ )

mas na ausência de azoto. Em todos eles obtiveram-se conversões de carbono de 100%, sendo insignificantes as quantidades de óxido formado (Figura 3.39). As velocidades são semelhantes (ver Tabela 3.12) e, para as proporções relativas consideradas, a gasificação dá-se a temperaturas tanto menores quanto maiores forem as concentrações de dióxido de carbono.

Durante a execução destas experiências, observou-se a condensação à saída do reactor de gotas de água, possivelmente formada pela redução do FeO a ferro metálico ( $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ ).

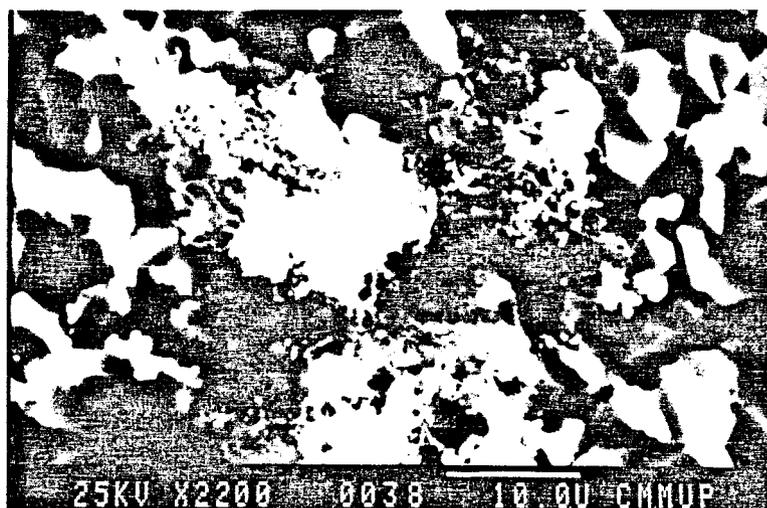
A observação microscópica das amostras, posterior à gasificação com misturas  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ , mostra que elas têm o mesmo aspecto que as submetidas a gasificação com hidrogénio, particularmente no que diz respeito à grande rugosidade e ao aparecimento de uma estrutura metálica sobre as superfícies através da sinterização das partículas de ferro originalmente presentes na extremidade dos filamentos de carbono (Fotografia 35).

Tal como no níquel, os termogramas realizados em presença de  $\text{H}_2$  mostraram a existência de dois tipos de carbono nos depósitos formados nas folhas de ferro. No entanto, a diferença de reactividades entre eles é neste caso menor.

Duas das experiências foram iniciadas à temperatura de deposição (Figura 3.40) e outras duas à temperatura ambiente após arrefecimento das amostras (Figura 3.41), sendo a reprodutibilidade razoável.

As velocidades de gasificação associadas, medidas por  $dX/dT$ , estão representadas nas Figuras 3.42 e 3.43, respectivamente, observando-se sempre dois máximos relativos. Verifica-se ainda que há uma certa estabilização em torno desses valores máximos, nomeadamente quando se admite o agente gasificante à temperatura ambiente. O mínimo entre os dois picos aparece a uma temperatura entre 1100 e 1150 K.

É interessante notar que nos termogramas iniciados à temperatura ambiente, a gasificação começa a dar-se a temperaturas inferiores, mas o segundo pico apresenta um máximo a temperaturas superiores, ao contrário do que acontece no níquel. Isto leva a supor que há uma diminuição de reactividade quando as amostras são sujeitas a arrefecimento depois da deposição, facto também demonstrado pelas menores velocidades de reacção envolvidas (comparar Figuras 3.42 e 3.43). Como consequência, conseguem-se conversões de carbono bastante mais próximas dos 100% a cerca de 1260 K (limite dos ensaios) quando o termograma é realizado a partir da temperatura de deposição (comparar Figuras 3.40 e 3.41), comportamento de igual modo oposto ao observado em folhas de níquel. Como já foi referido antes, a perda de reactividade dos depósitos por arrefecimento provavelmente também ocorre na gasificação com dióxido de carbono.



Fotografia 34 - Superfície da folha de ferro após gasificação a temperatura programada com CO<sub>2</sub> N45 (ensaio GAFEDC/95)



Fotografia 35 - Estrutura metálica sobre a superfície da folha de ferro (ensaio GAFEDCHI/6)



Fotografia 36 - Superfície da folha de ferro após gasificação a temperatura programada com H<sub>2</sub> R (ensaio GAFEHI/94)

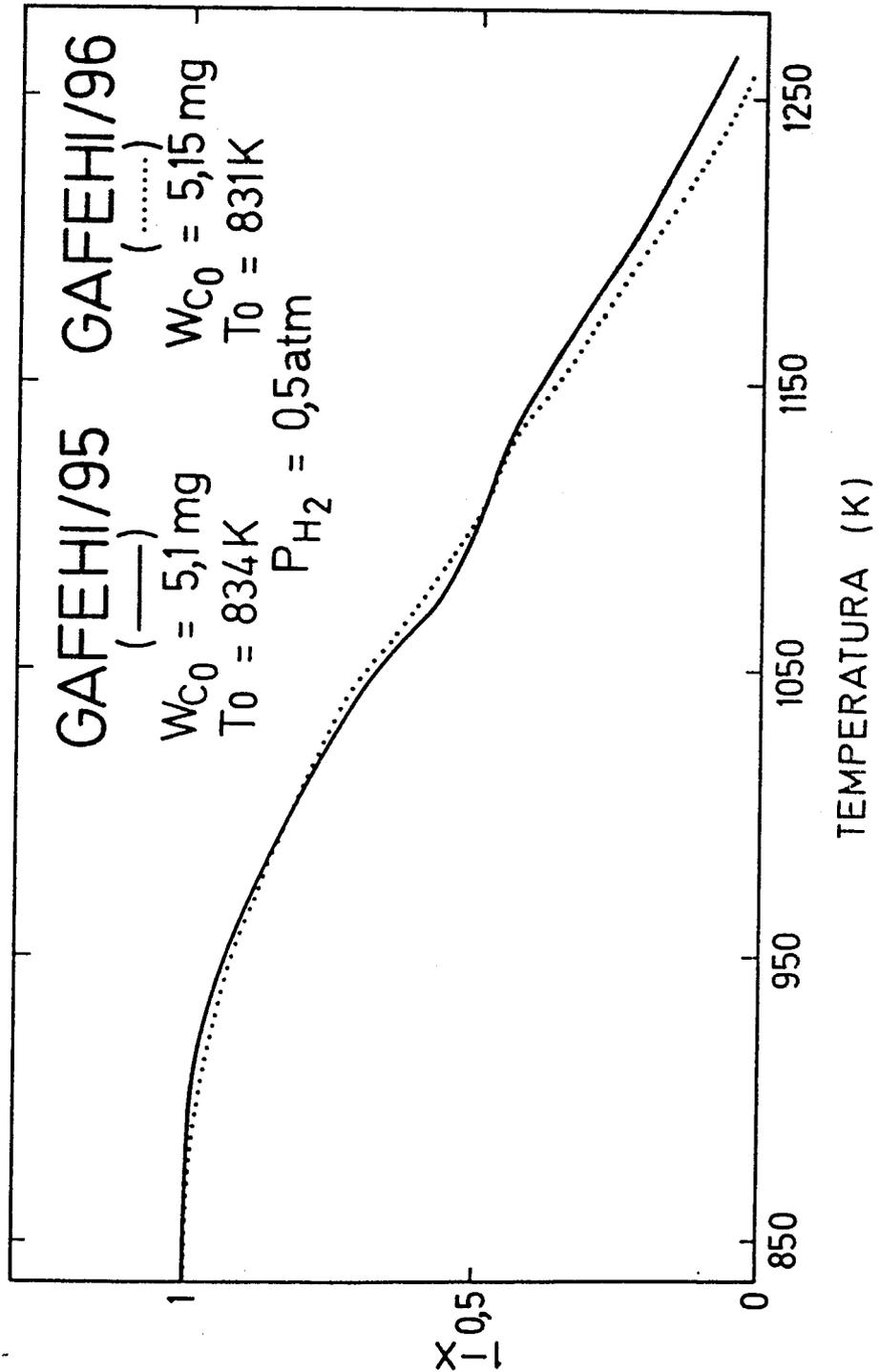


Figura 3.40 - Curvas termogravimétricas na gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) com  $H_2$  e do carbono depositado em folhas de ferro (início à temperatura de deposição)

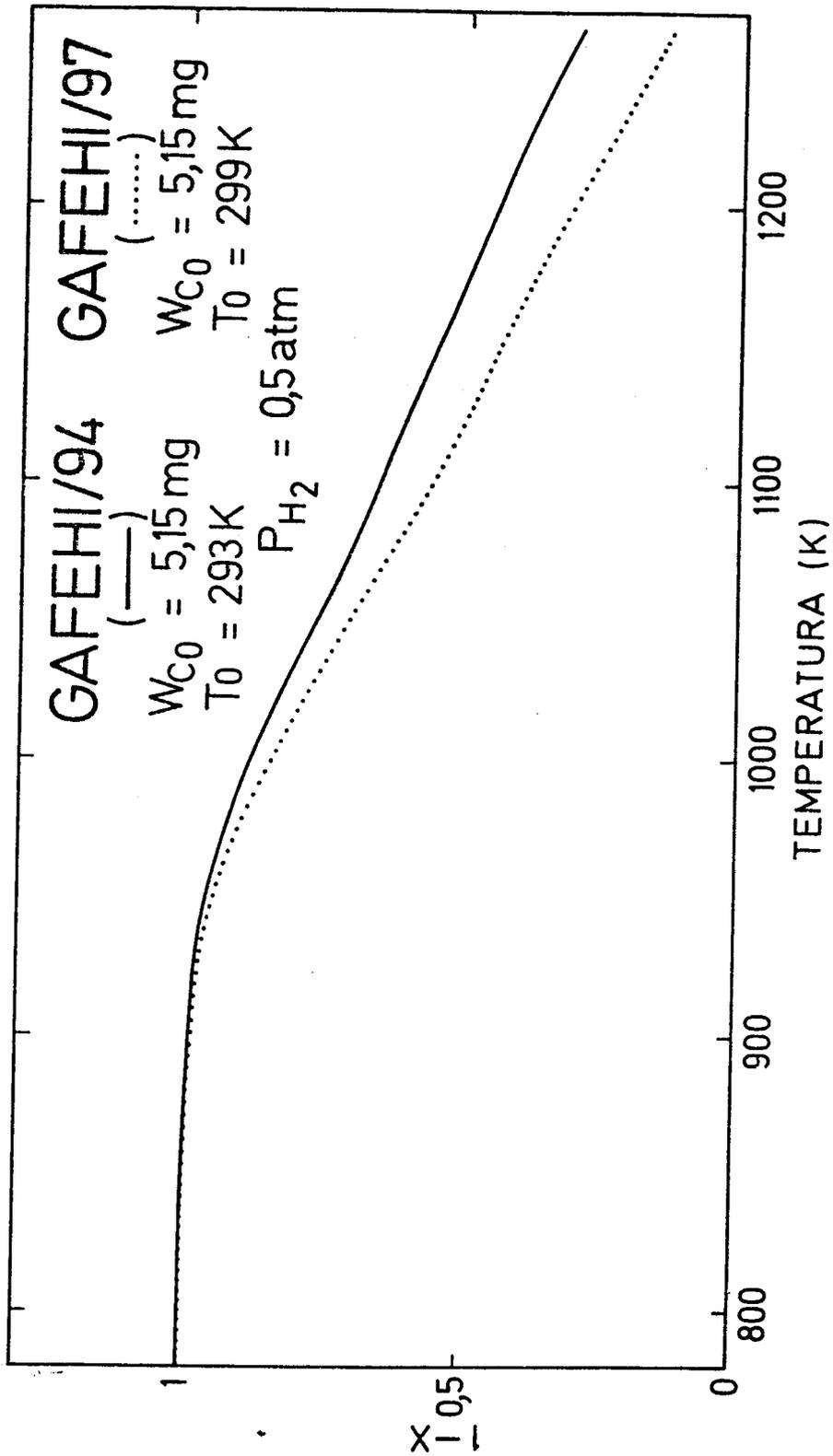


Figura 3.41 - Curvas termogravimétricas na gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) com  $H_2$  R do carbono depositado em folhas de ferro (início à temperatura ambiente)

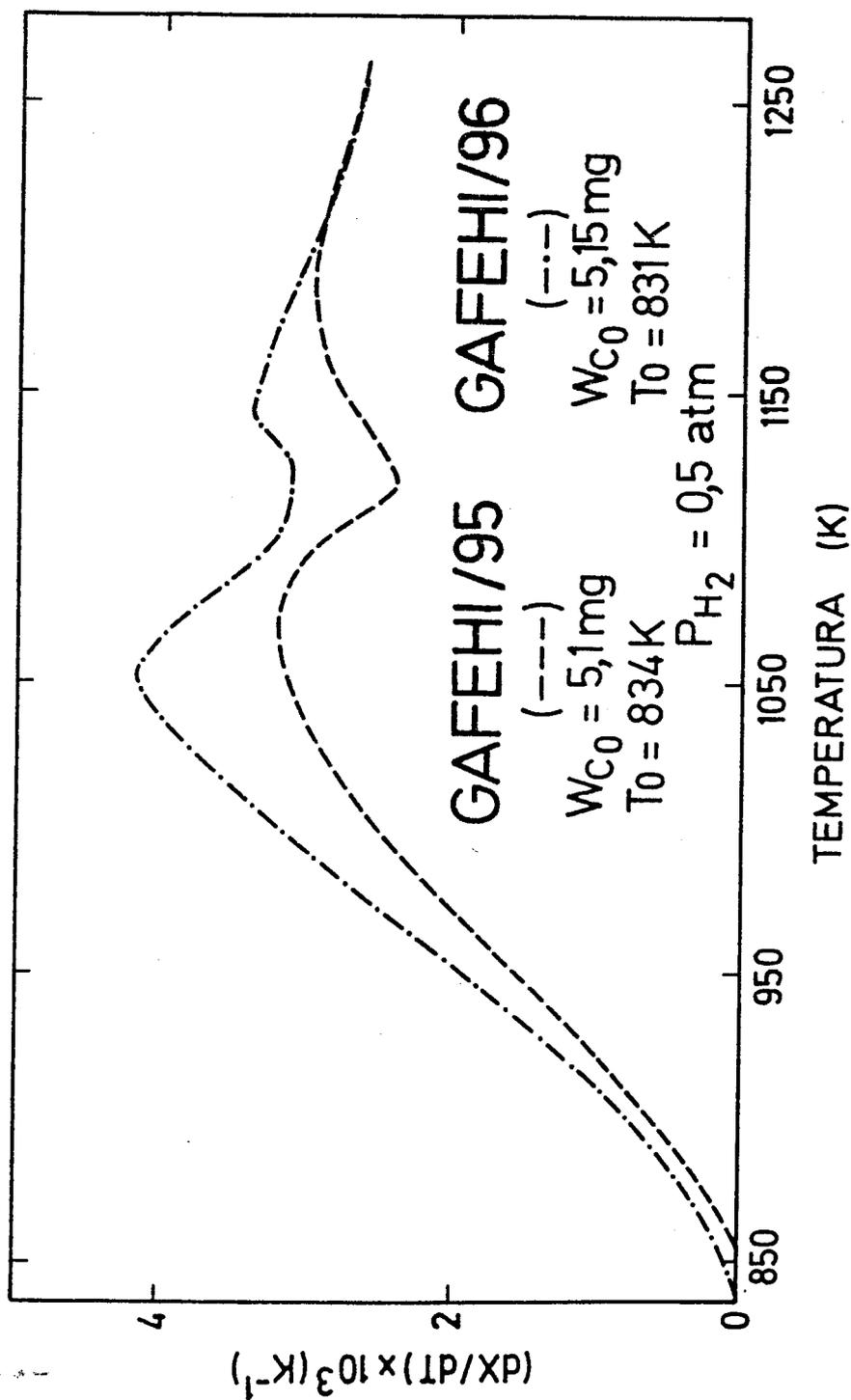


Figura 3.42 - Velocidades de gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) com  $H_2$  R do carbono depositado em folhas de ferro (início à temperatura de deposição)

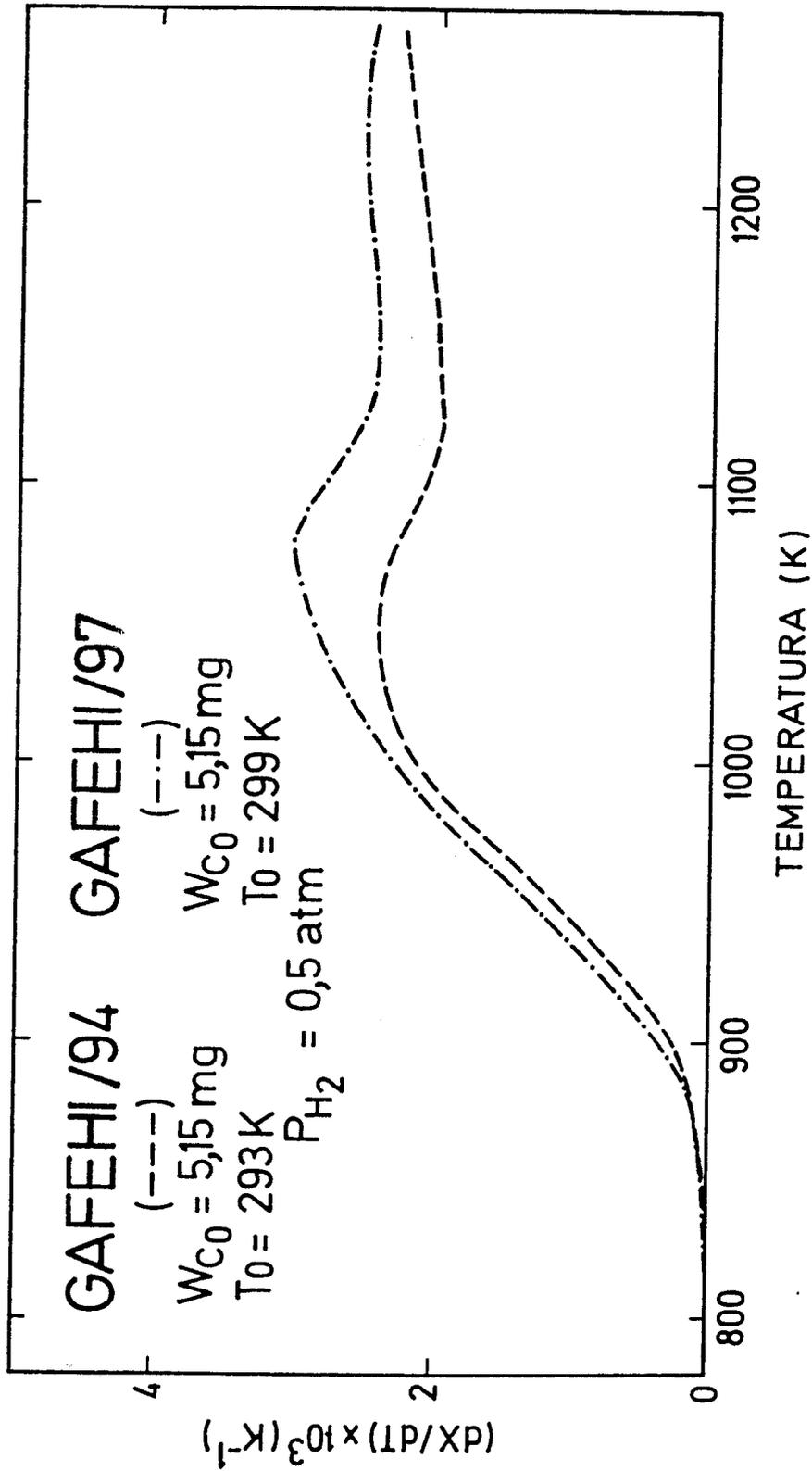
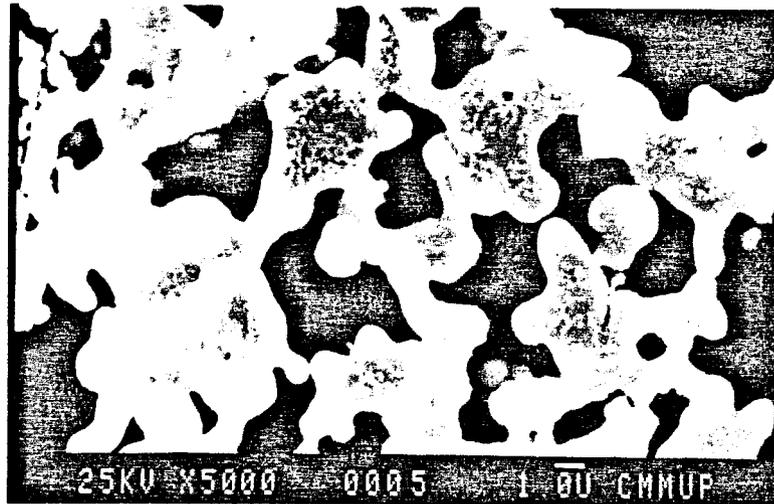
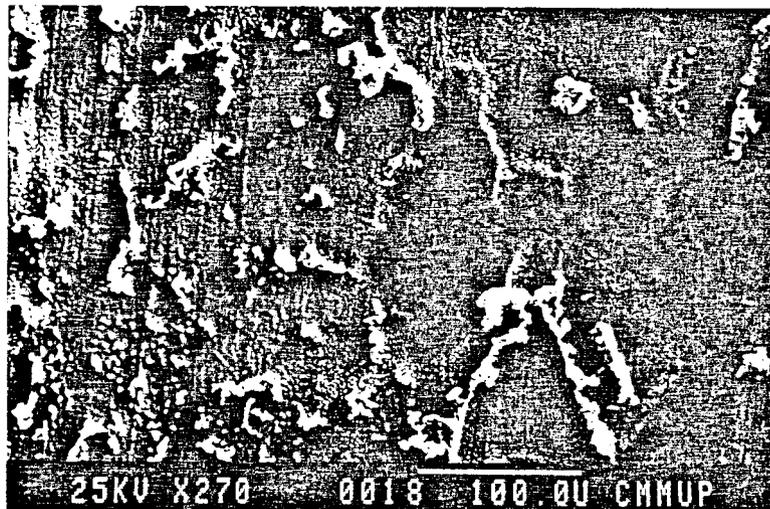


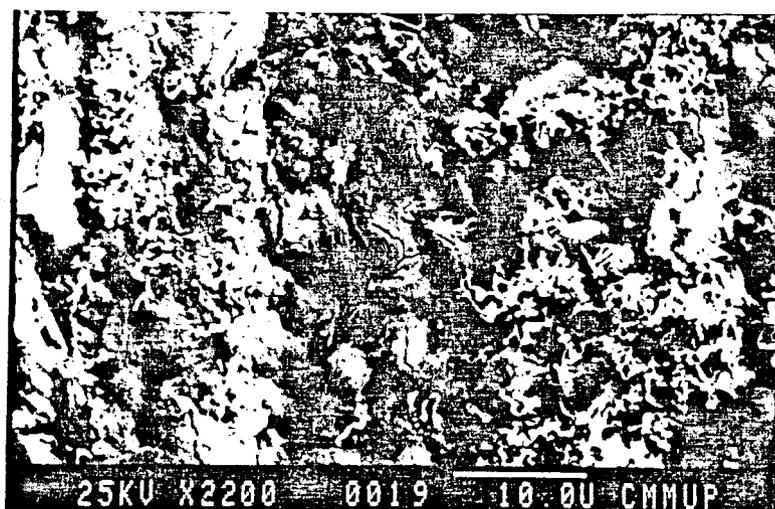
Figura 3.43 - Velocidades de gasificação a temperatura programada (0,1 K/s) com  $H_2$  R do carbono depositado em folhas de ferro (início à temperatura ambiente)



Fotografia 37 - Estrutura metálica por cima da superfície da folha de ferro (ensaio GAFEHI/96)



Fotografia 38 - Área da amostra de ferro que mostra o carbono não convertido após reacção com  $H_2 R$  a temperatura programada (ensaio GAFEHI/94)



Fotografia 39 - Carbono não gasificado em folha de ferro após reacção com  $H_2 R$  a temperatura programada (ensaio GAFEHI/94)

Depois do carbono sofrer gasificação a temperatura programada com  $H_2 R$ , as folhas de ferro apresentam-se com muita rugosidade e com as fronteiras de grão bem demarcadas (Fotografia 36). Em certas zonas, aparece por cima das su perfícies uma estrutura metálica análoga ã encontrada nos ensaios efectuados com  $H_2$  Industrial e misturas  $CO_2$  Industrial/ $H_2$  Industrial (Fotografia 37).

Na experiência GAFEHI/94, atingiu-se apenas uma conversão de 70% (ver Figura 3.41). O carbono remanescente distribui-se irregularmente e concentra-se sobretudo na periferia da folha. A imagem pouco ampliada da Fotografia 38 mostra-o ã direita. Na Fotografia 39 vê-se que ele ẽ formado por placas que cobrem totalmente a superfície, notando-se ainda restos de filamentos.

### 3.4 - GASIFICAÇÃO DO CARBONO DEPOSITADO EM FOLHAS DE NIQUEL - ENSAIOS ISOTÉRMICOS

Os depósitos carbonados previamente obtidos sobre folhas de níquel a partir de misturas de propileno (13%), hidrogénio (13%) e azoto (74%) (% molares) a  $768 \pm 5$  K foram gasificados com hidrogénio ou dióxido de carbono em ensaios isotérmicos conduzidos na microbalança, registando-se continuamente a perda de peso das amostras em função do tempo.

Observou-se sempre a existência de um período de velocidade constante correspondente a uma extensa gama de conversões, de acordo com estudos semelhantes realizados por outros autores (254,294,404,407,408).

Quando a velocidade se mantém invariável durante tempo suficiente (caso da gasificação com hidrogénio, por exemplo) seria possível determinar os parâmetros cinéticos associados (energia de activação e ordem de reacção) em experiências individuais, variando gradualmente a temperatura para uma composição constante da mistura alimentada ou alterando a pressão parcial do reagente a temperatura fixada, respectivamente. Para cada conjunto de condições experimentais obter-se-ia um valor da velocidade. Este procedimento tem a vantagem de eliminar os problemas de falta de reprodutibilidade decorrentes da dificuldade (para não dizer impossibilidade) em produzir depósitos exactamente com as mesmas propriedades e foi utilizado anteriormente em investigações do tipo das aqui descritas (139,261,407).

No que se refere a estas últimas, preferiu-se executar os ensaios sem variação das condições de operação, pois entendeu-se que assim se poderia conseguir uma maior quantidade de informação sobre a cinética dos processos. Por outro lado, o facto dos parâmetros calculados terem sido obtidos a partir de velocidades de gasificação em espécimes diferentes não parece diminuir a sua

credibilidade, uma vez que se verificou apesar disso uma boa reprodutibilidade dos resultados.

### 3.4.1 - Gasificação com hidrogênio

O estudo da gasificação com hidrogênio do carbono filamentar formado em folhas de níquel com as mesmas características das aqui utilizadas foi realizado anteriormente com relativo detalhe por Figueiredo (139,404).

No entanto, no decurso do presente trabalho, fizeram-se algumas observações interessantes no que concerne ao comportamento cinético da reacção quando esta se dá com os depósitos previamente separados das folhas. Além disso, analisou-se também a influência no processo da execução de ciclos sucessivos de deposição/gasificação sobre a mesma folha de níquel. Os resultados obtidos nestas experiências são apresentados a seguir.

#### 3.4.1.1 - Ciclos deposição/gasificação

Conforme já se referiu na secção 3.1.5, uma mesma folha de níquel foi usada consecutivamente em três ciclos de deposição de carbono seguida de gasificação deste a  $904 \pm 1$  K com hidrogênio *R* diluído em azoto ( $P_{H_2} = 0,5$  atm). As verificações experimentais relacionadas com a formação de carbono já foram descritas naquela ocasião.

As curvas de gasificação estão representadas na Figura 3.44. Nota-se em qualquer delas um período inicial de aceleração, uma zona de velocidade constante e, finalmente, uma diminuição daquela, a partir de certa altura tão acentuada que nunca foi possível eliminar todo o depósito em tempo razoável. Assim, de ciclo para ciclo, ele enriquece-se progressivamente em carbono pouco reactivo.

Recorde-se que nos ensaios efectuados com programação linear de temperatura se detectou a existência de dois tipos de carbono com reactividades muito diferentes para a hidrogenação.

Os ensaios isotérmicos aqui referidos estão de acordo com essas observações, já que a queda brusca da velocidade para um valor praticamente nulo bastante antes da conversão ser total (ver Figura 3.45) resulta da dificuldade em gasificar parte do carbono à temperatura considerada ( $\approx 904$  K). Como o carbono remanescente em cada ciclo permanece nos seguintes, essas velocidades de gasificação extremamente baixas são atingidas para conversões cada vez menores.

Segundo Figueiredo e Trimm (404) as velocidades expressas em termos de perda de peso por unidade de tempo são directamente proporcionais aos pesos

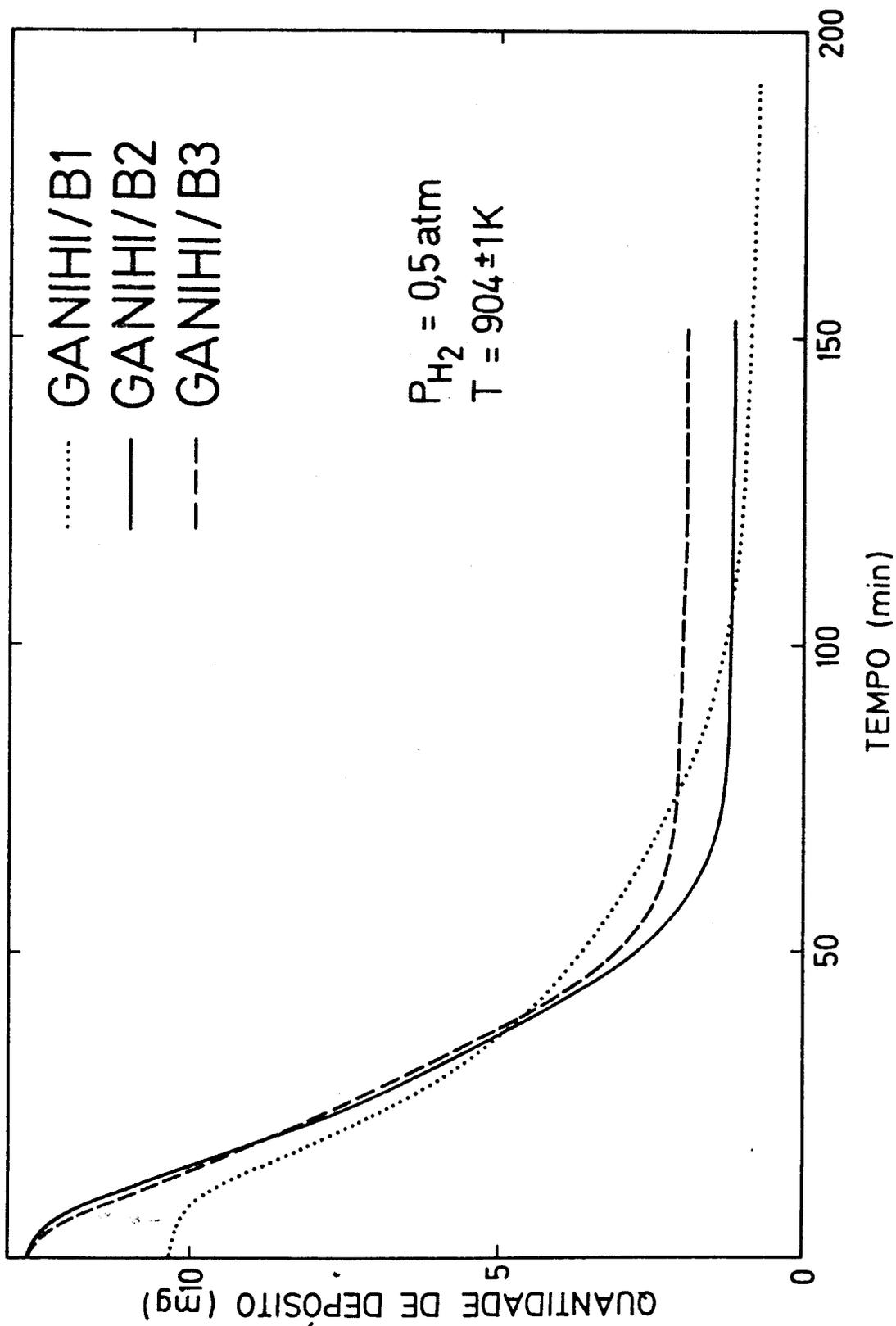


Figura 3.44 - Ciclos de deposição/gasificação com hidrogênio em folha de níquel - Curvas de gasificação

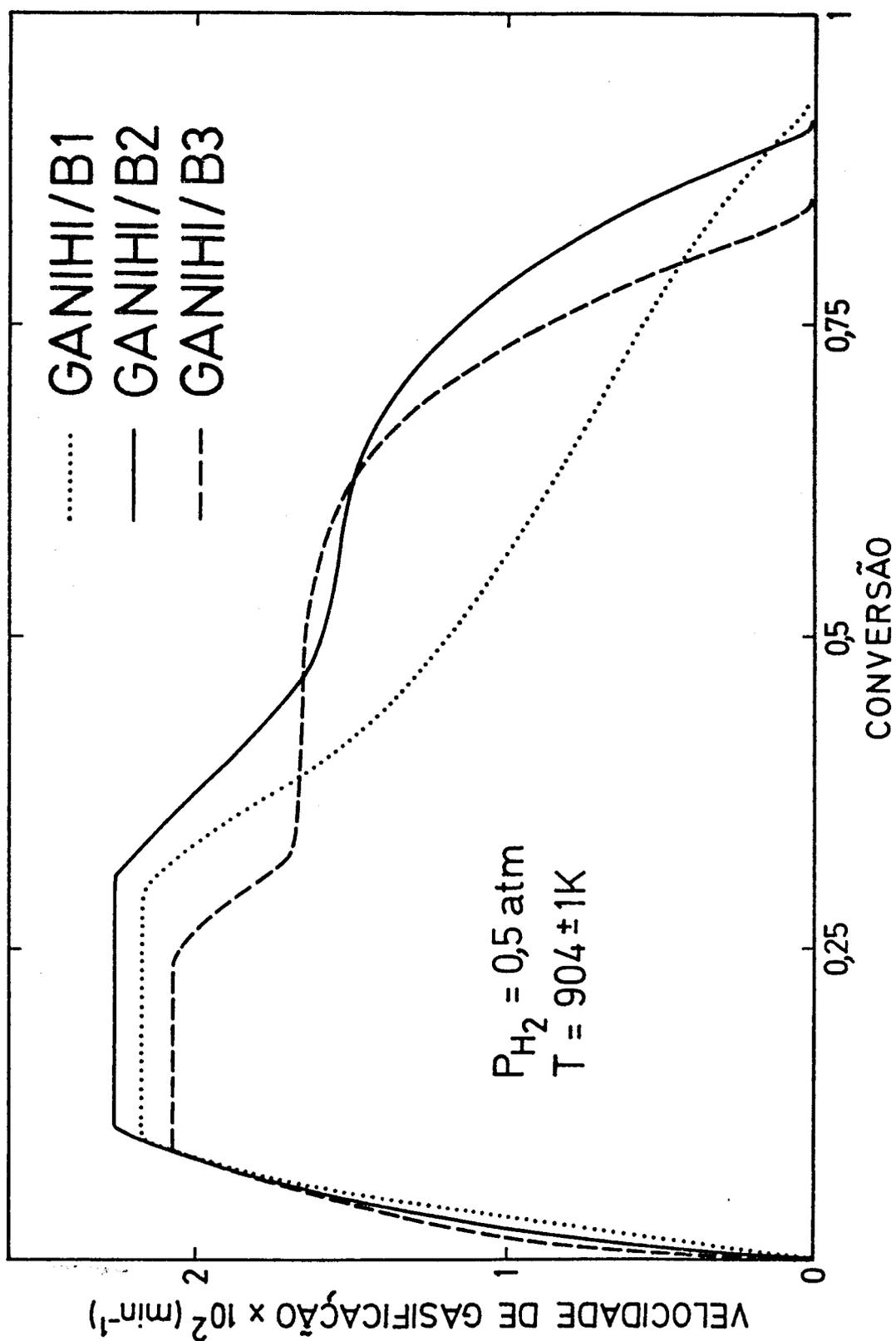


Figura 3.45 - Ciclos de deposição/gasificação com hidrogênio em folha de níquel - Velocidades de gasificação em função da conversão de carbono

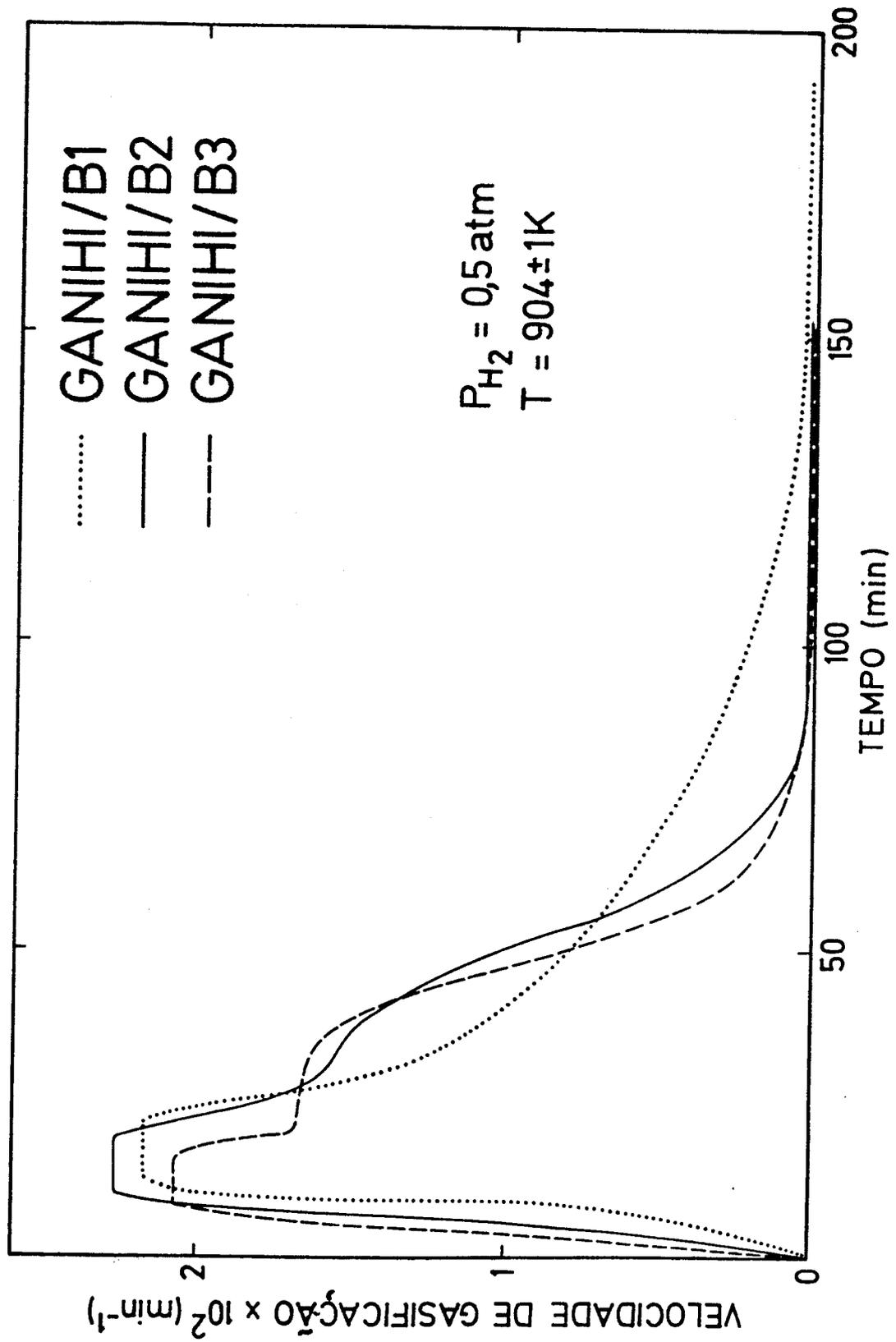


Figura 3.46 - Ciclos de deposição/gasificação com hidrogênio em folha de níquel - Velocidades de gasificação em função do tempo

iniciais de carbono. Então, para possibilitar a comparação entre os respectivos valores nas três experiências, decidiu-se normalizá-las por aquelas quantidades e é nesta forma que elas são apresentadas nas Figuras 3.45 e 3.46.

A análise destas permite afirmar que as velocidades máximas de gasificação são praticamente iguais nos três ensaios, com um valor médio de  $2,17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

Contudo, parece haver um aumento das velocidades no início do processo de ciclo para ciclo, mais significativo entre o primeiro e o segundo.

Por outro lado, um pouco à direita da zona onde a velocidade é constante e máxima e com a exceção da primeira experiência, verifica-se que ela tem uma forte tendência a estabilizar novamente durante períodos de tempo relativamente grandes. Isto é particularmente evidente no ensaio de gasificação correspondente ao terceiro e último ciclo.

#### 3.4.1.2 - Gasificação dos depósitos previamente obtidos em folhas de níquel e separados destas

A influência catalítica na gasificação do carbono das pequenas partículas metálicas disseminadas nos depósitos deve continuar a manifestar-se quando estes são separados das folhas-mãe.

Para o comprovar, pequenas quantidades de carbono, obtido anteriormente sobre folhas de níquel, foram colocadas num cesto de sílica suspenso da microbalança e sujeitas a tratamento com hidrogênio.

Num ensaio preliminar (GANIHI/C) iniciado à temperatura de 906 K e com  $P_{H_2}=0,5 \text{ atm}$ , condições experimentais muito semelhantes às utilizadas nos ciclos de deposição/gasificação descritos na secção precedente, verificou-se apesar de tudo a impossibilidade de conseguir alguma gasificação (mesmo parcial) do depósito. Então, a temperatura foi sendo aumentada passo a passo mantendo permanentemente a admissão de hidrogênio ao reactor e só acima dos 900°C se observaram os primeiros sinais de perda de peso. A Tabela 3.13 mostra as temperaturas testadas na experiência, os tempos de reacção correspondentes a cada uma delas e as perdas de peso resultantes.

No final, o material carbonado não gasificado foi analisado qualitativamente por via química tendo-se concluído de modo inequívoco que ele continha níquel.

Posteriormente, nova porção de carbono (6,4 mg) proveniente do mesmo ensaio de deposição (DENI/7) foi utilizada para tentar a hidrogenação com  $P_{H_2}=0,5 \text{ atm}$ , mas seguindo um procedimento diferente. Após 54 min a 902 K sem que se tenha notado qualquer diminuição do peso da amostra, elevou-se rapida-

mente a temperatura para 1226 K. Mal se iniciou a gasificação ( $\approx 0,02$  mg), baixou-se novamente a temperatura para 902 K e verificou-se que ela prosseguia normalmente (ver curva de conversão em função do tempo referente à experiência GANIHI/D na Figura 3.47).

Tabela 3.13 - Resumo do ensaio de gasificação GANIHI/C sobre depósito formado em folha de níquel e separado desta  
( $P_{H_2} = 0,5$  atm;  $W_{C_0} = 7,9$  mg)

T (K)	Tempo (min)	Quantidade gasificada (mg)
906	60	0
946	22	0
988	11	0
1018	7	0
1047	8	0
1129	11	0
1178	17	0,05
1226	24	0,25

Para determinar se a activação observada era conseguida pela participação do hidrogénio em qualquer reacção a alta temperatura ou se resultava apenas de um efeito térmico, fez-se o tratamento a 1226 K em atmosfera inerte (azoto) durante 22 min. De seguida, baixou-se a temperatura para 904 K e, após estabilização que demorou cerca de 30 min, admitiu-se o hidrogénio nas condições usuais ( $P_{H_2} = 0,5$  atm), tendo-se observado a gasificação do depósito, como é patente na Figura 3.47 (ensaio GANIHI/G). Sendo assim, tudo leva a crer que seja a elevação de temperatura para níveis relativamente elevados, o factor responsável pela activação do níquel nos depósitos separados das folhas que lhes serviram de substrato.

A conversão de carbono atingida no ensaio GANIHI/G é razoavelmente menor do que a conseguida em GANIHI/D. Este facto deve ser consequência das amostras utilizadas procederem de ensaios de deposição diferentes (DENI/11 para a primeira daquelas experiências e DENI/7 para a segunda). Se a explicação está correcta, o depósito formado em DENI/11 deve ser mais rico na forma de

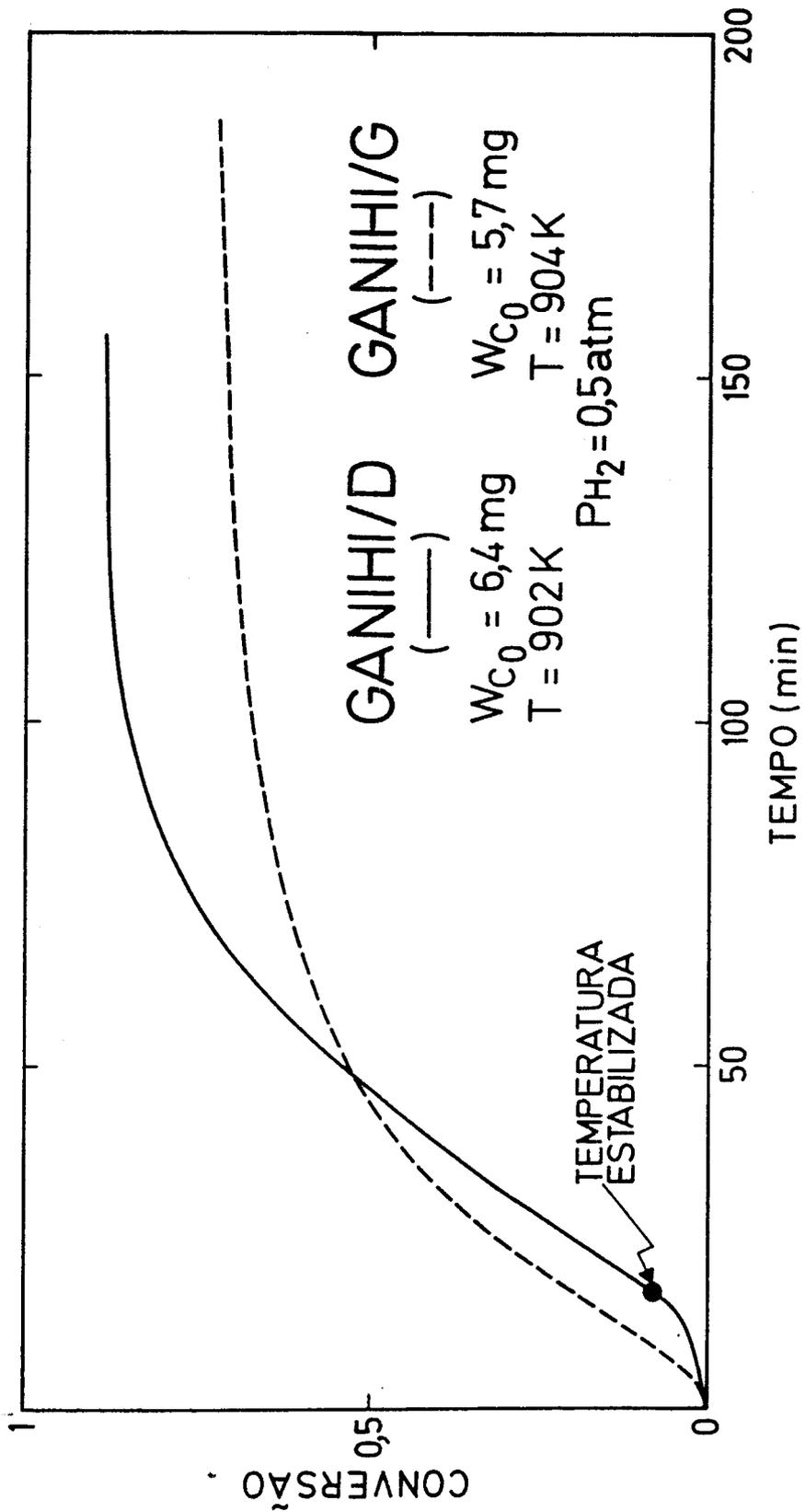


Figura 3.47 - Curvas de gasificação com hidrogênio de depósitos obtidos em folhas de níquel e separados destas

carbono de pequena reactividade, o que está de acordo com as menores velocidades de deposição encontradas nesse ensaio relativamente ao DENI/7 (ver Tabela 3.1).

Outra justificação mais directa pode residir no menor grau de activação obtido no caso do tratamento térmico ser feito em presença de azoto.

Em ambos os casos a velocidade máxima de gasificação, expressa como  $dX/dt$  em que  $X$  é a conversão do carbono, tem praticamente o mesmo valor, aproximadamente igual a  $1,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  (Figura 3.48).

Comparando com as Figuras 3.45 e 3.46, verifica-se que ela é inferior em cerca de 30% à determinada nos ensaios de gasificação de carbono na presença do respectivo substrato, nas mesmas condições de temperatura e concentração de hidrogénio.

Nestas últimas experiências, bem como na quase totalidade das executadas no decurso do trabalho apresentado nesta tese, não há arrefecimento intermédio entre a deposição e a gasificação, pois o forno é estabilizado à temperatura desejada partindo da temperatura de deposição. Contudo, quando se pretendeu investigar o comportamento reactivo do material carbonado depositado sobre folhas mas separado delas, foi evidentemente necessário arrefecer as amostras. Isto pode introduzir modificações estruturais com a consequente possibilidade de alteração da reactividade do carbono e/ou da actividade catalítica das partículas metálicas existentes nos depósitos.

Sendo assim, será mais correcto confrontar os resultados descritos anteriormente nesta secção com os obtidos na gasificação do carbono em presença da folha onde se desenvolveu, mas sujeitando-a a um arrefecimento até à temperatura ambiente depois da deposição.

No ensaio GANIHI/F depositaram-se 38,3 mg de carbono sobre uma folha de níquel nas condições referidas na Tabela 3.1. O forno foi retirado de forma a arrefecer rapidamente a amostra. No dia seguinte, ele foi novamente posicionado em volta do reactor e estabilizado à temperatura de 903 K na zona de interesse. Admitiu-se então o hidrogénio ( $P_{H_2} = 0,5 \text{ atm}$ ), iniciando-se quase de imediato a gasificação sem necessidade de activação a altas temperaturas, tal e qual como nas experiências executadas sem arrefecimento intermédio e ao contrário do que sucedia no caso do depósito ter sido separado da folha. A relação entre a conversão e o tempo está representada na Figura 3.49.

As velocidades de gasificação envolvidas, normalizadas pela quantidade inicial de carbono, são apresentadas na Figura 3.48, notando-se que são muito parecidas com as correspondentes a GANIHI/D. Em particular, o seu valor máximo,  $1,48 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , é para todos os efeitos igual ao calculado na gasificação

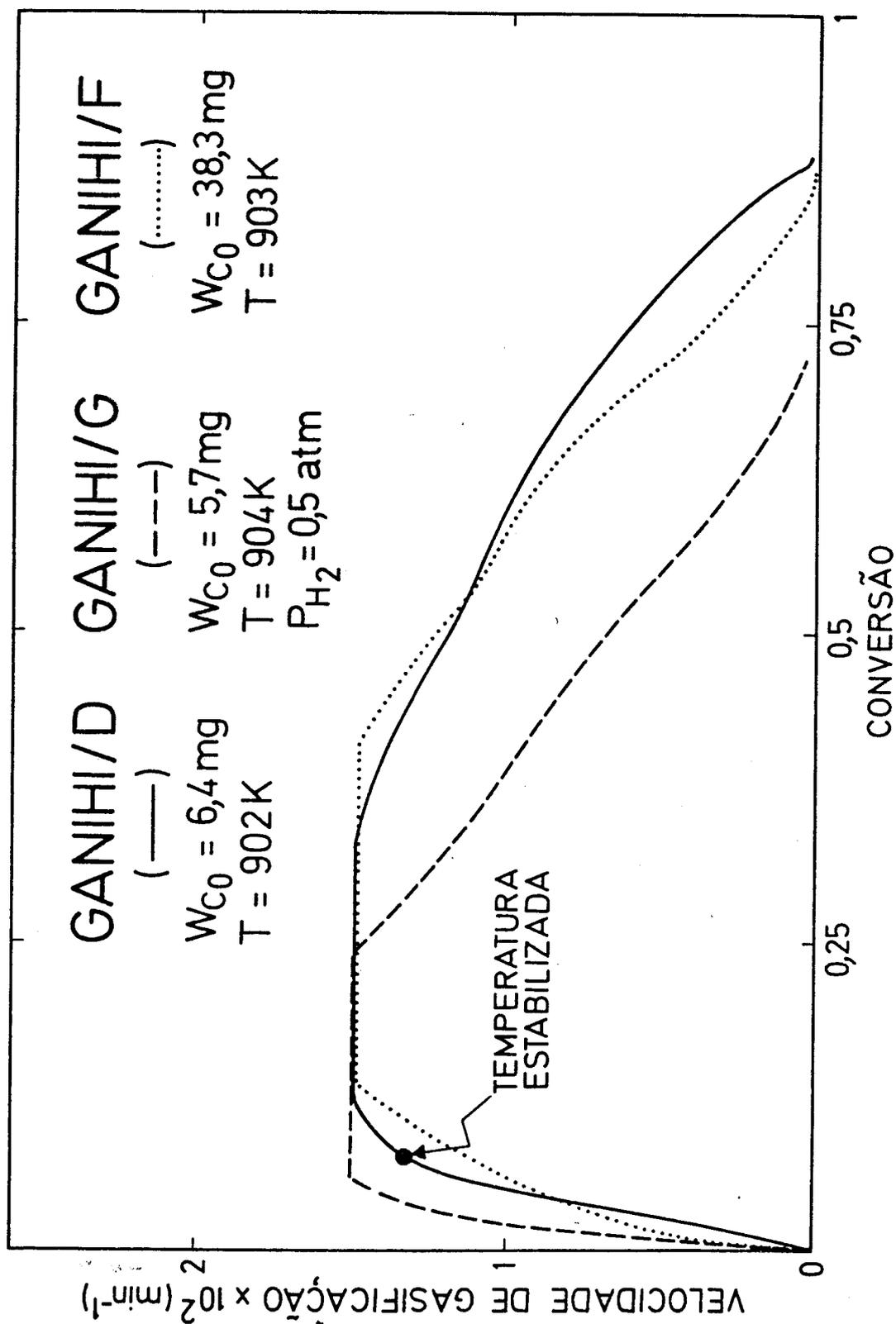


Figura 3.48 - Velocidades de gasificação com hidrogênio de depósitos obtidos em folhas de níquel e separados destas (GANIHI/D e GANIHI/G) e do mesmo material na presença do respectivo substrato mas sujeito a arrefecimento até à temperatura ambiente após a deposição (GANIHI/F)

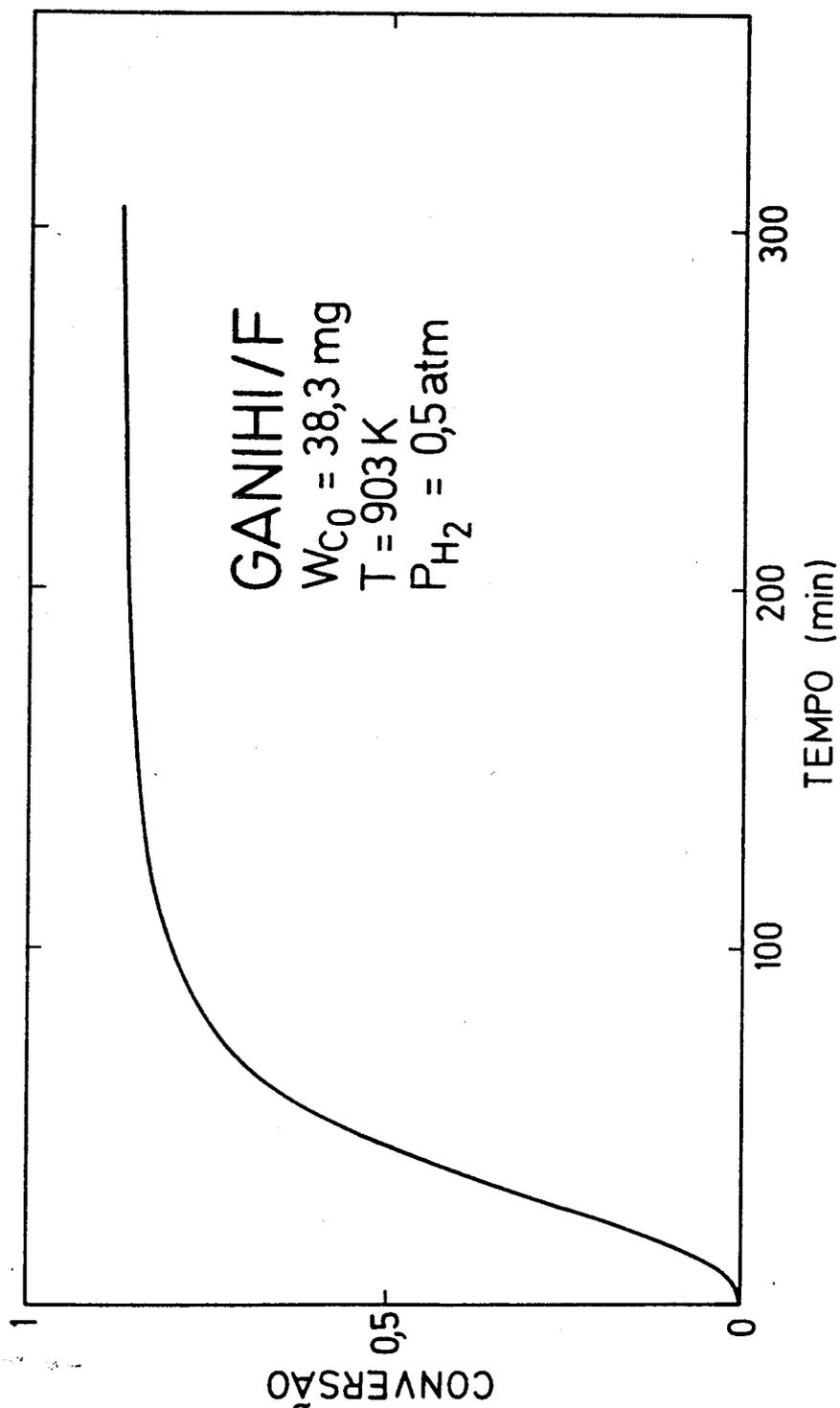


Figura 3.49 - Curva de gasificação com hidrogênio do carbono em folha de níquel sujeito a arrefecimento após a deposição (ensaio GANIHI/F)

do carbono separado das folhas e, portanto, inferior ao determinado no mesmo processo quando este se realiza sem arrefecimento após a deposição. Estas observações parecem mostrar que o referido abaixamento de temperatura é a causa da diminuição de reactividade detectada.

### 3.4.2 - Gasificação com dióxido de carbono

A gasificação com dióxido de carbono dos depósitos formados em folhas de níquel a partir de misturas de propileno (13%), hidrogênio (13%) e azoto (74%) (% molares) a  $768 \pm 5$  K foi estudada com algum pormenor numa extensa gama de temperaturas (452 a 694 °C) e de pressões parciais de  $\text{CO}_2$  (0,131 a 1 atm) com o objectivo de determinar os parâmetros cinéticos da reacção.

A dependência relativamente à temperatura foi obtida para uma composição constante da mistura reagente ( $P_{\text{CO}_2} = 0,576$  atm) e para depósitos com cerca de 30 mg de peso inicial. As ordens da reacção foram calculadas variando a pressão parcial do reagente a duas temperaturas diferentes ( $\approx 490$  °C e  $\approx 630$  °C) partindo de quantidades de carbono próximas dos 20 mg.

Cada experiência realizada corresponde na sua totalidade a um determinado conjunto de condições operatórias (temperatura, composição do gás e quantidade inicial de carbono). Assim, os resultados apresentados foram conseguidos em ensaios sobre espécimes distintos, pelo que é de esperar alguma irreprodutibilidade. Apesar disso, verificou-se que ela era perfeitamente razoável e não impeditiva da determinação dos parâmetros cinéticos.

As curvas de gasificação (Figura 3.50) apresentam sempre três zonas: um período inicial de aceleração, outro no qual a velocidade de gasificação é constante e um período final correspondente à diminuição gradual da referida velocidade.

O período aceleratório é tanto menor quanto maior for a temperatura (Tabela 3.14), parecendo tender para um limite entre 0,5 e 1 min. À temperatura mais baixa experimentada (765 K) ele é mesmo superior a 1 h. Além disso, parece aumentar com o peso inicial de depósito, embora neste caso a variação não seja tão bem definida.

Com a excepção dos ensaios realizados a baixas temperaturas, a velocidade de gasificação permanece constante entre pelo menos cerca de 15 e 60% de conversão de carbono (ver Figura 3.51). Mesmo naquelas circunstâncias este período, apesar de menos extenso, é claramente visível nas curvas obtidas no registador associado à microbalança. As velocidades respectivas estão também representadas na Figura 3.51 em função da conversão.

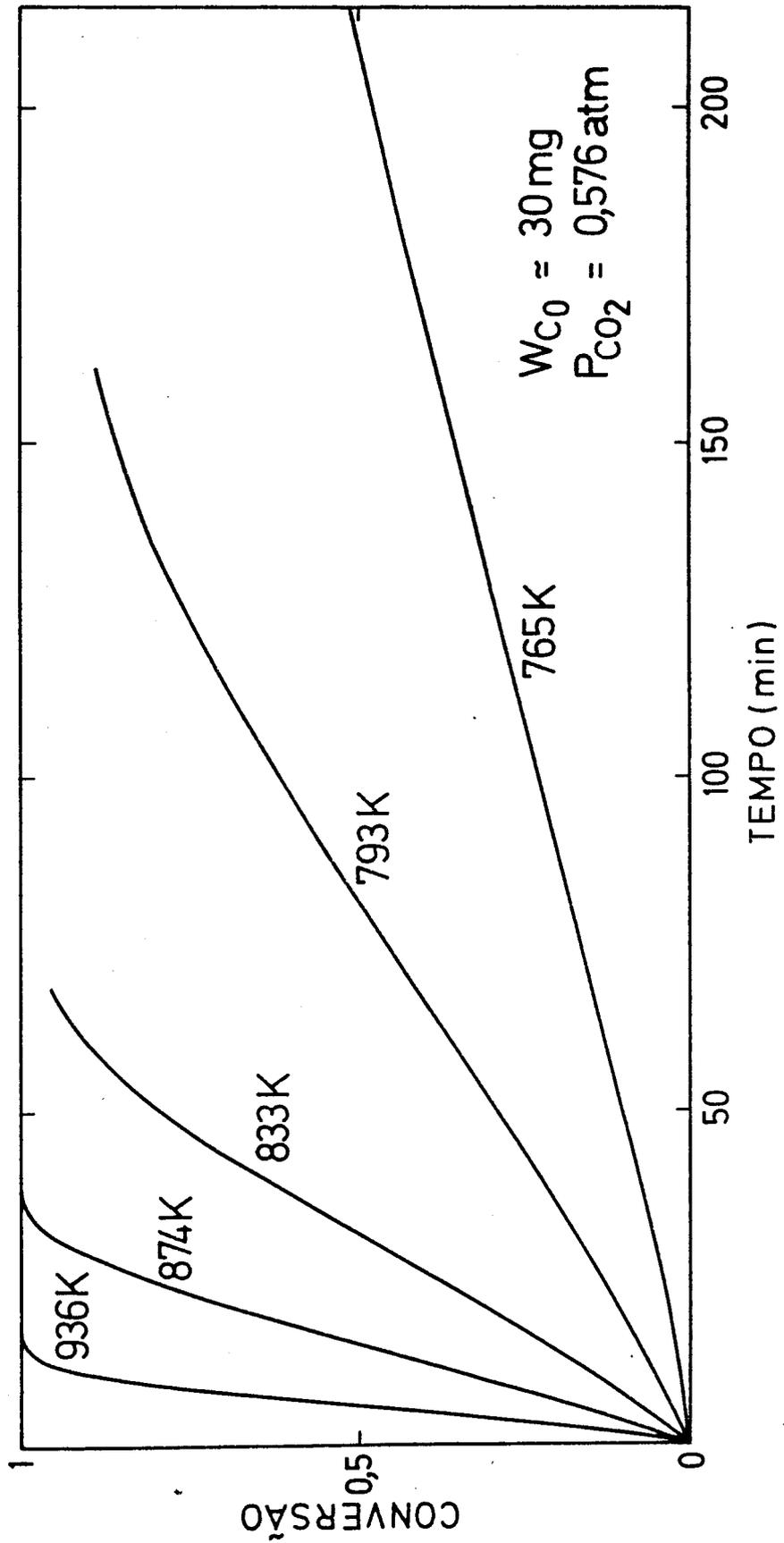


Figura 3.50 - Curvas de gasificação com dióxido de carbono de depósitos formados em folhas de níquel ( $W_{C_0} \approx 30 \text{ mg}$ ;  $P_{CO_2} = 0,576 \text{ atm}$ )

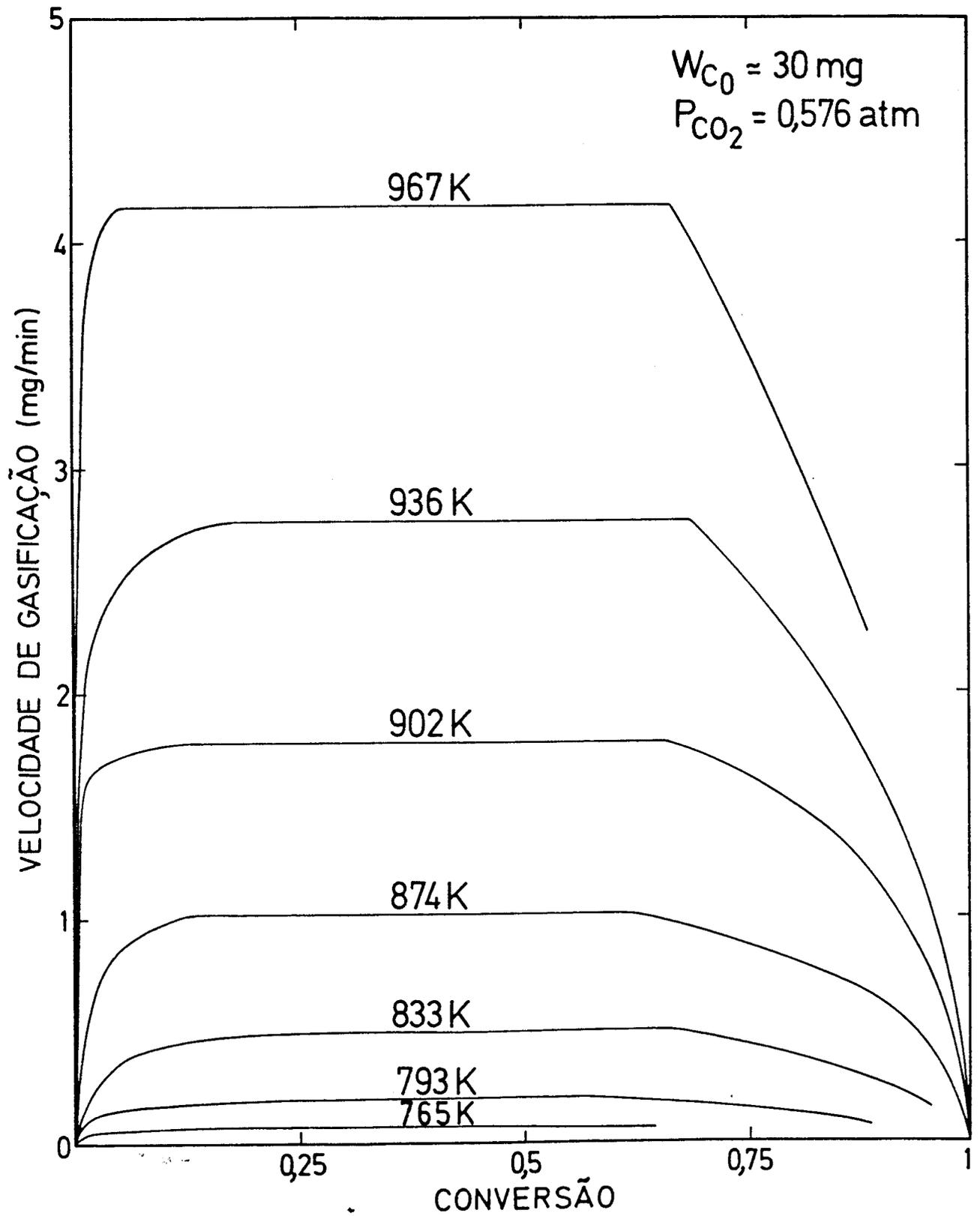


Figura 3.51 - Velocidades de gasificação com  $CO_2$  do carbono depositado em folhas de níquel em função da conversão e da temperatura ( $W_{C_0} \approx 30 \text{ mg}$ ;  $P_{CO_2} = 0,576 \text{ atm}$ )

Tabela 3.14 - Variação do tempo de aceleração com a temperatura  
( $W_{C_0} \approx 30$  mg;  $P_{CO_2} = 0,576$  atm)

Ensaio GANIDC	T (K)	Tempo de aceleração (min)
11	765	76,8
13	793	45,5
10	833	17,35
8	853	4,9
12	874	4,65
4	902	2,35
5	914	1,55
2	936	2,3
6	946	1,2
3	955	0,5
7	967	0,45

Na Tabela 3.15 apresentam-se as velocidades de gasificação medidas no período intermédio em que são constantes assim como as condições experimentais e os objectivos dos diversos ensaios realizados.

A Figura 3.52 mostra como variam as velocidades no referido período com as quantidades iniciais de depósito numa extensa gama de valores para uma pressão parcial de  $CO_2$  de 0,576 atm e a duas temperaturas diferentes ( $763 \pm 2$  K e  $901 \pm 2$  K).

O ajuste revela que à temperatura mais baixa considerada (763 K) as velocidades são directamente proporcionais ao peso inicial do depósito até cerca de 35 mg e constantes para quantidades superiores. Por outro lado, a 901 K elas são aproximadamente proporcionais a  $W_{C_0}^{0,3}$  na gama estudada, isto é, entre 3,1 e 61,1 mg.

Devido a esta situação as dependências em relação à temperatura e à pressão parcial do gás reagente devem ser determinadas usando sempre a mesma quantidade inicial de carbono e escolheu-se  $\approx 30$  mg para o primeiro caso e  $\approx 20$  mg para o segundo.

Tabela 3.15 - Gasificação com dióxido de carbono dos depósitos formados em folhas de níquel - condições experimentais e resultados

Ensaio GANIDC	$A_{Ni}$ (cm <sup>2</sup> )	T (°C)	$P_{CO_2}$ (atm)	$W_{C_0}$ (mg)	Velocidade* de gasificação (mg/min)	Objectivo <sup>s</sup> da experiência
2	3,83	663	0,576	30,4	2,76	E
3	3,88	682	0,576	31,0	3,71	E
4	3,98	629	0,576	30,4	1,78	E, C
5	3,86	641	0,576	31,1	2,16	E
6	3,93	673	0,576	30,9	3,33	E
7	3,96	694	0,576	30,1	4,16	E
8	3,90	580	0,576	29,9	0,857	E
9	3,99	540	0,576	30,4	0,364	E
10	3,78	560	0,576	29,9	0,500	E
11	3,86	492	0,576	29,8	0,0750	E, C
12	3,80	601	0,576	29,6	1,02	E
13	3,84	520	0,576	30,1	0,202	E
14	3,92	626	0,576	40,1	1,89	C
15	3,78	627	0,576	50,2	1,91	C
16	3,93	626	0,576	61,1	2,04	C
17	3,88	629	0,576	20,9	1,45	C, O
19	3,86	628	0,576	15,0	1,38	C
21	3,94	627	0,576	12,7	1,17	C
22	3,75	630	0,576	5,0	1,06	C
24	3,89	629	0,576	3,1	0,867	C
25	4,02	452	0,576	30,7	-	E
	-	469	0,576	30,7	-	
26	3,84	490	0,576	45,0	0,0742	C
27	3,86	490	0,576	15,4	0,0333	C
28	3,85	490	0,576	38,3	0,0773	C
29	3,70	488	0,576	20,0	0,0440	C, O
31	3,82	489	0,576	24,3	0,0470	C
33	3,82	488	0,576	9,55	0,0191	C
34	3,70	488	0,576	53,1	0,0778	C
35	3,71	485	0,292	20,2	0,0542	O
36	3,77	485	0,449	20,5	0,0462	O
37	3,76	625	0,292	20,0	1,08	O

Tabela 3.15 (continuação)

Ensaio GANIDC	$A_{Ni}$ (cm <sup>2</sup> )	T (°C)	$P_{CO_2}$ (atm)	$W_{C_0}$ (mg)	Velocidade* de gasificação (mg/min)	Objectivos <sup>§</sup> da experiência
38	3,76	626	0,449	20,1	1,40	0
39	3,67	628	0,131	19,8	0,812	0
40A	3,66	625	1	19,9	2,50	0

\* As velocidades tabeladas referem-se ao período de velocidade constante

§ Os ensaios contribuíram para a determinação das características cinéticas da reacção de acordo com o seguinte código:

E - energia de activação aparente

O - ordem da reacção relativamente ao dióxido de carbono

C - efeito da quantidade inicial de carbono

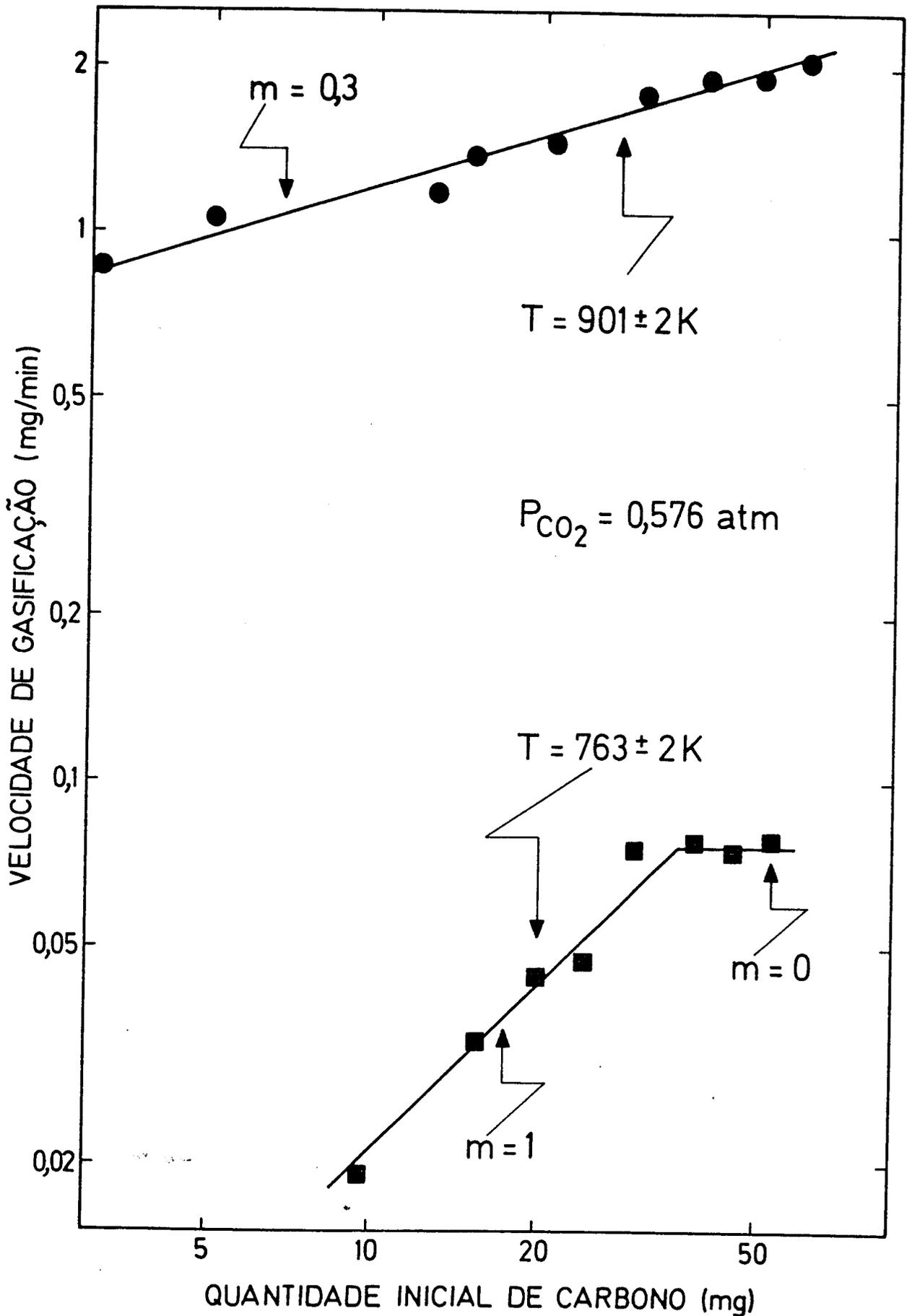


Figura 3.52 - Dependência das velocidades de gasificação com  $\text{CO}_2$  no período em que são constantes relativamente ao peso inicial do depósito de carbono em folha de níquel

A Figura 3.53 é uma representação do tipo Arrhenius das velocidades de gasificação na zona em que são constantes e máximas. Todas elas foram obtidas em experiências independentes, mas mantendo invariável a composição molar da alimentação ( $P_{CO_2}=0,576$  atm) e praticamente constante o peso inicial de depósito ( $30,3 \pm 0,8$  mg). Estas pequenas oscilações não têm muita importância já que se traduzem em erros relativos máximos de apenas 5% à temperatura de 763K (a mais baixa considerada) ou menores, como se pode constatar facilmente pela análise da Figura 3.52, e é convicção do autor que as irreproduzibilidades experimentais se traduzem em erros superiores.

Notam-se duas regiões distintas na Figura 3.53, cada uma delas associada a uma energia de activação diferente. Assim, a baixas temperaturas -valores inferiores a 808 K (ou 535 °C)- obteve-se 179 kJ/mol, enquanto que na gama de 808 a 967 K (ou 535 a 694 °C) a sua grandeza é de 105 kJ/mol. Saliente-se que no primeiro caso o cálculo foi feito apenas com dois pontos experimentais e que, por outro lado, na zona de altas temperaturas há alguma dispersão relativamente à recta de ajuste, pelo que é de esperar que as estimativas efectuadas estejam afectadas de erros não desprezáveis.

Na experiência GANIDC/25 (ver Tabela 3.15) partiu-se de 30,7 mg de carbono previamente depositado e tentou-se gasificá-lo a  $P_{CO_2}=0,576$  atm e a uma temperatura de 725 K (452 °C), mas após cerca de 1,5 h nestas condições não se notaram nenhuns sinais de perda de peso da amostra. Posteriormente, a temperatura foi elevada para 742 K (469 °C) mantendo-se a admissão do reagente durante aproximadamente 2 h e também não se observou gasificação do depósito.

Isto significa que abaixo de uma temperatura vizinha de 765 K (ensaio GANIDC/11) deve haver uma terceira zona correspondente a uma diminuição abrupta das velocidades de gasificação.

A temperatura a que se começa a dar a gasificação pode ser avaliada com uma aproximação razoável por extrapolação para conversão nula das curvas de conversão do carbono em função da temperatura a tempos de reacção constantes (Figura 3.54). Estas foram determinadas a partir das curvas de gasificação experimentais, algumas das quais se encontram representadas na Figura 3.50. O valor encontrado foi 748 K (475 °C), comparável com 776 K (503 °C) obtido na experiência GANIDC/B realizada com programação linear de temperatura (ver Figura 3.29). A diferença deve estar relacionada com o facto da oxidação do níquel começar a ter algum significado acima de 679 K (ver Figura 3.30). Logo, no ensaio efectuado com aumento gradual da temperatura desde as condições ambientes a partir daquele valor mede-se na realidade o resultado global de dois processos que exercem efeitos contrários no peso das amostras (oxidação do metal e gasificação do carbono). Assim, haverá tendência a detectar dimi-

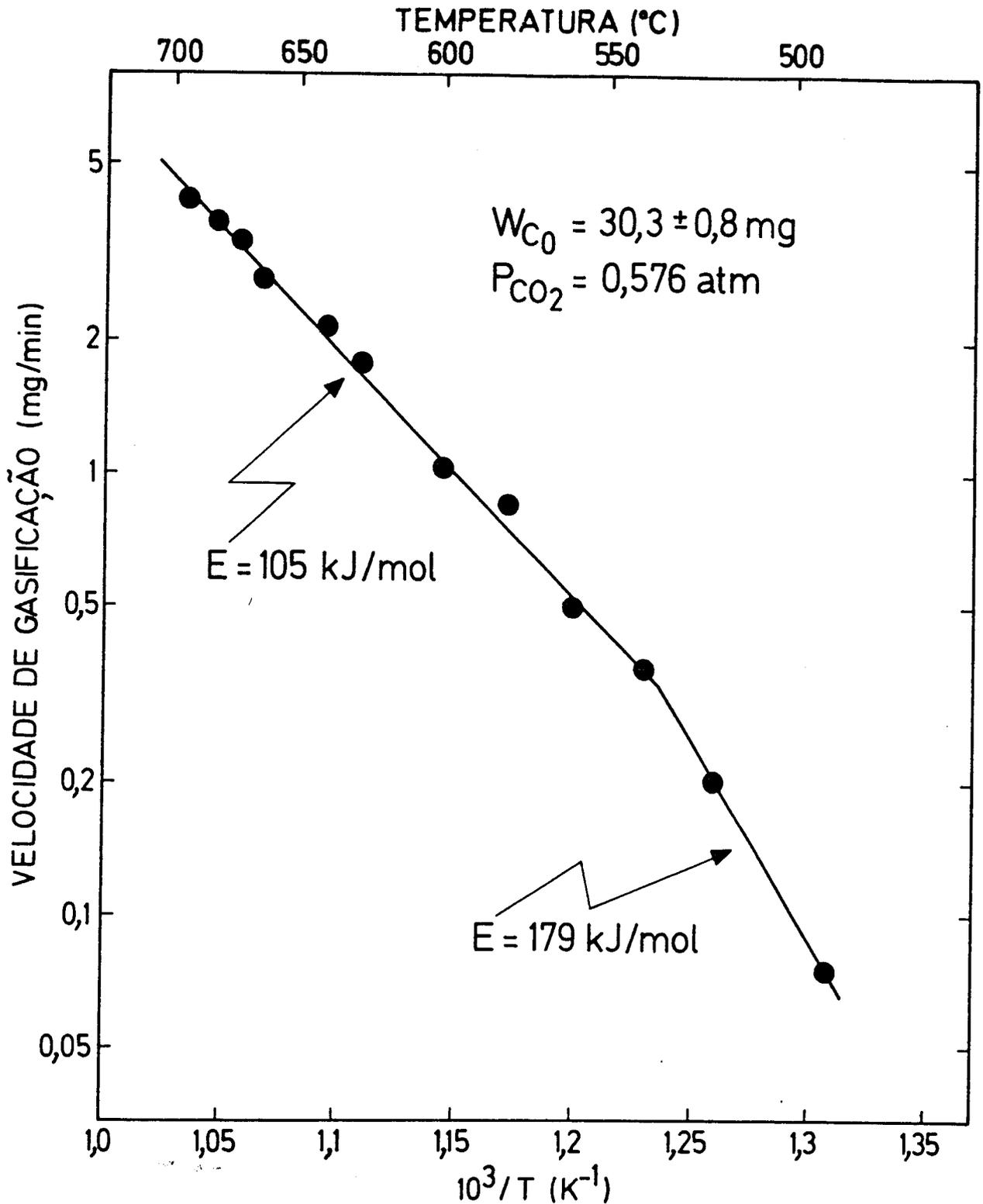


Figura 3.53 - Representação do tipo Arrhenius das velocidades de gasificação com  $CO_2$  do carbono depositado em folhas de níquel no período em que são constantes

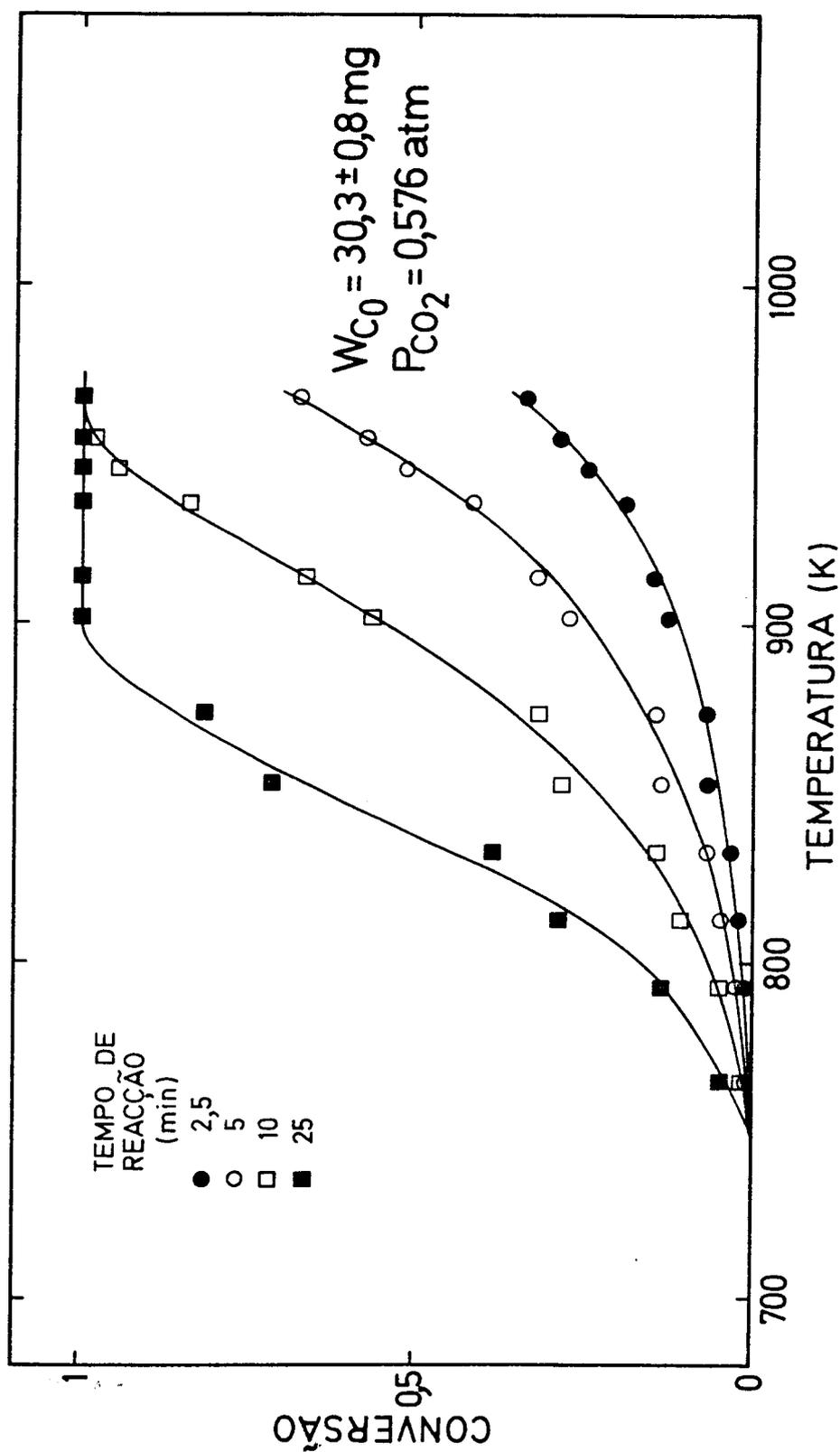


Figura 3.54 - Relação entre a conversão e a temperatura para tempos de reacção constantes na gasificação com  $CO_2$  do carbono depositado em folhas de níquel

nuição de peso a uma temperatura superior àquela a que começa efectivamente a gasificação. Por outro lado, é necessário ter em atenção que a referida oxidação pode provocar desactivação parcial do níquel diminuindo a velocidade da reacção catalítica concomitante (375,390).

A influência da pressão parcial de dióxido de carbono na gasificação foi estudada a duas temperaturas diferentes ( $759 \pm 2$  K e  $900 \pm 2$  K) iniciando as experiências com cerca de 20 mg de depósito.

As velocidades no período em que são constantes estão representadas em função de  $P_{CO_2}$  na Figura 3.55 (escalas logarítmicas).

A 900 K, na extensa gama considerada (0,131 a 1 atm), calculou-se uma ordem de reacção de 0,5 (ou, atendendo à dispersão dos resultados, próxima deste valor). Por outro lado, a 759 K a reacção é inibida pelo  $CO_2$ , pelo menos para fracções molares superiores a cerca de 0,3. Esta ocorrência está provavelmente relacionada com a desactivação do catalisador provocada pela sua oxidação a NiO.

De acordo com isto, verificou-se que a baixas temperaturas foi sempre impossível gasificar a totalidade dos depósitos. Ora, é um facto que estes contêm duas formas de carbono com reactividades muito diferentes e é perfeitamente razoável admitir que, por exemplo a 759 K, uma delas não possa ser eliminada. Contudo, isto não explica por si só a circunstância das quantidades gasificáveis serem tanto menores quanto maiores forem as concentrações de dióxido de carbono, como se vê na Figura 3.56, o que pelo contrário se percebe facilmente levando em consideração a oxidação do níquel. Este tema será abordado em mais pormenor no capítulo seguinte.

Na experiência GANIDC/33, executada de início à temperatura de 761 K e com uma alimentação contendo 57,6% de  $CO_2$  (% molar), apenas se conseguiu gasificar 1 mg de carbono num total de 9,55 mg, ou seja, somente 10,5%. No entanto, aumentando a temperatura para 858 K, foi possível fazer reagir a maior parte do restante e a remoção só não foi completa porque se interrompeu o ensaio (ver Figura 3.57).

Como habitualmente, nestas últimas condições a curva de gasificação tem uma zona relativamente grande em que a velocidade é constante e o seu cálculo deu 0,542 mg/min. Admitindo que à temperatura em consideração as velocidades são proporcionais a  $w_{C_0}^{0,3}$  (como foi determinado a 901 K), podemos referir a aquele valor a um peso inicial de carbono de 30,3 mg, resultando 0,766 mg/min. Consultando a Figura 3.53 para  $10^3/T = 1,166$  K<sup>-1</sup>, verifica-se que esta velocidade estimada está praticamente sobre a recta de ajuste, o que prova que a reacção pela elevação de temperatura foi total.

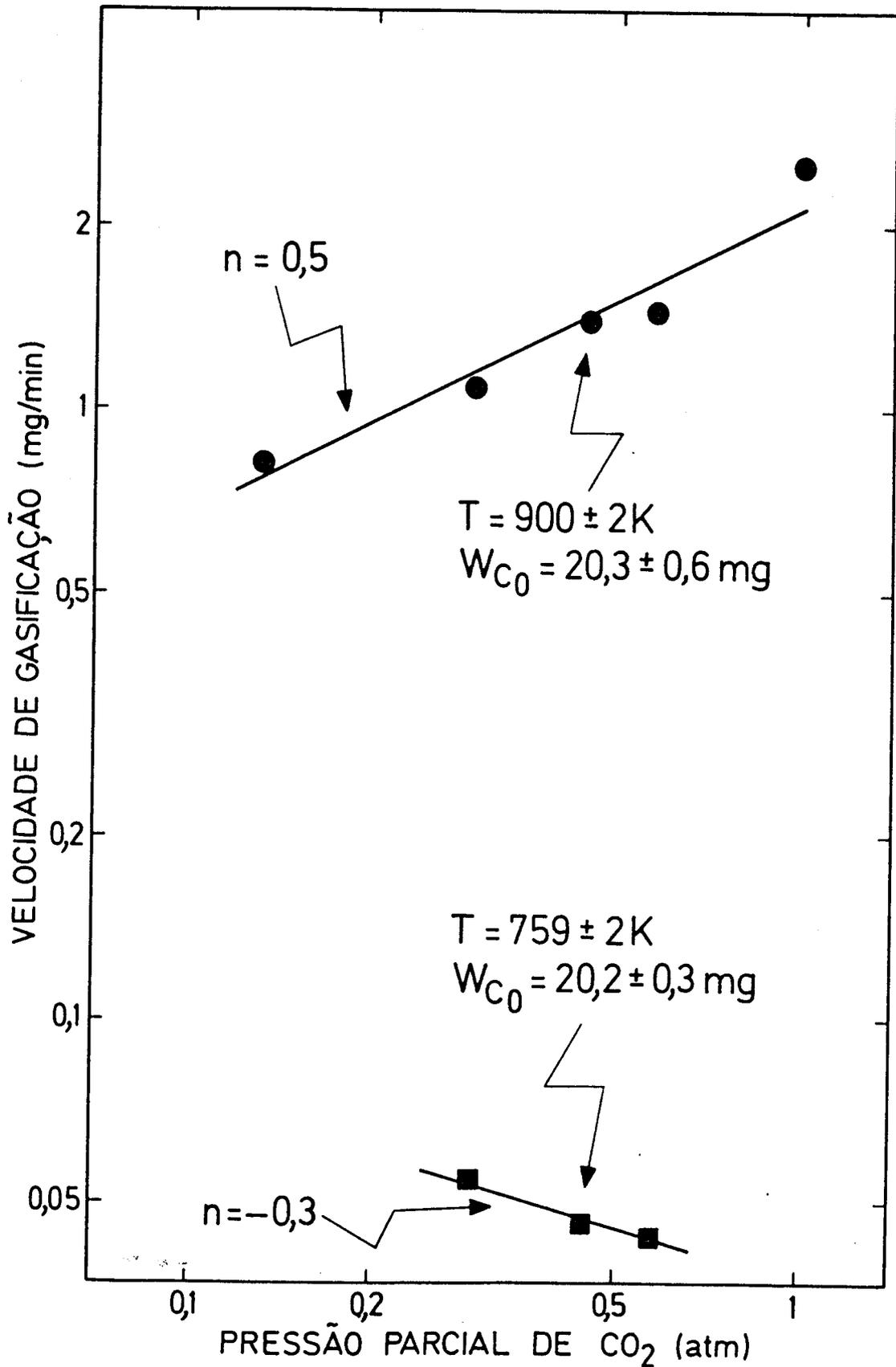


Figura 3.55 - Dependência das velocidades no período em que são constantes em relação à pressão parcial de dióxido de carbono na gasificação de depósitos obtidos em folhas de níquel

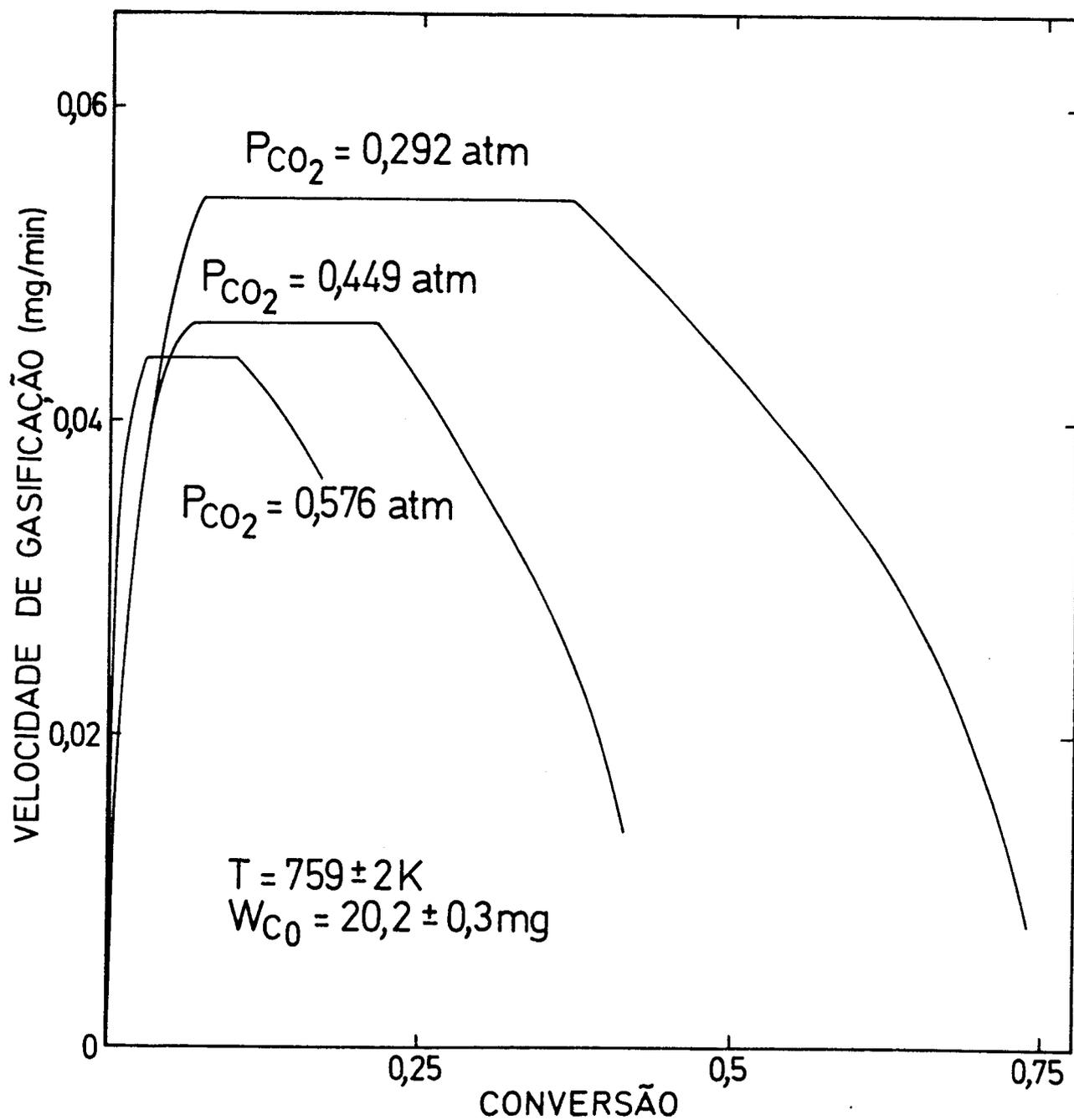


Figura 3.56 - Velocidades de gasificação com CO<sub>2</sub> do carbono depositado em folhas de níquel em função da conversão e da pressão parcial do gás ( $T=759\pm 2$  K;  $W_{C_0}=20,2\pm 0,3$  mg)

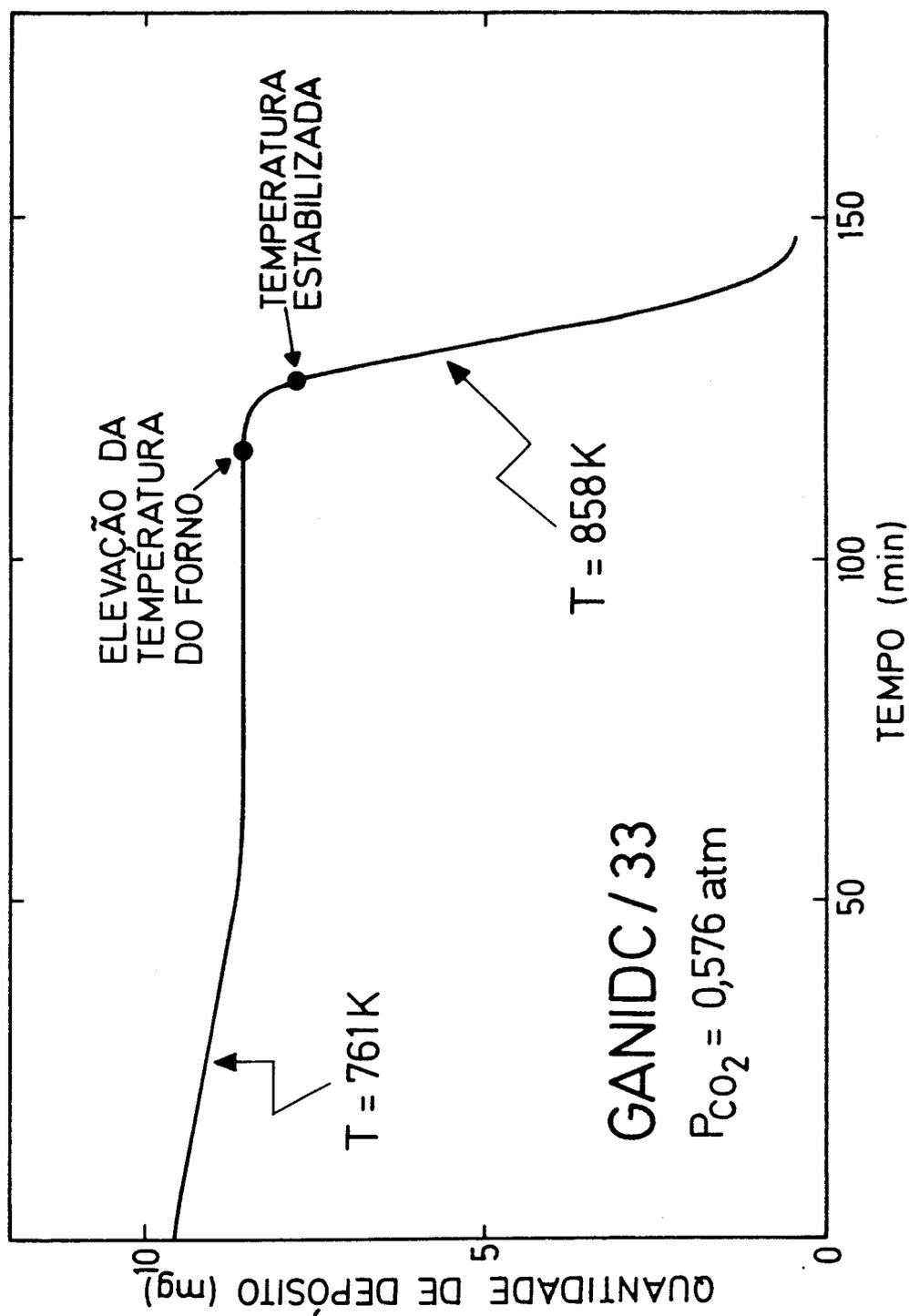


Figura 3.57 - Reactivação por elevação de temperatura após gasificação incompleta com CO<sub>2</sub> a 761 K de depósito de carbono em folha de níquel

### 3.5 - GASIFICAÇÃO DO CARBONO DEPOSITADO EM FOLHAS DE FERRO - ENSAIOS ISOTÉRMICOS

Estudou-se com razoável detalhe as reacções de gasificação com dióxido de carbono e hidrogénio do carbono previamente depositado em folhas de ferro a  $833 \pm 2$  K em presença de misturas de propileno (13%), hidrogénio (13%) e azoto (74%) (% molares), com o objectivo principal de determinar as energias de activação e ordens de reacção associadas bem como as dependências da velocidade em relação à quantidade inicial de depósito.

Tal como no níquel, cada uma das experiências foi realizada sem variação das condições operatórias (temperatura e composição da mistura reagente) e os parâmetros cinéticos calculados por ajuste de resultados obtidos em amostras diferentes. Por este motivo são de esperar alguns desvios, sobretudo quando se sabe que a deposição é em si mesma muito pouco reprodutível (como se viu na secção 3.2.1) e este facto está certamente relacionado com as diferentes características dos depósitos formados nos vários ensaios.

#### 3.5.1 - Gasificação com dióxido de carbono

A gasificação com  $\text{CO}_2$  do carbono obtido sobre folhas de ferro foi investigada na gama de temperaturas de 639 a 826 °C usando o reagente puro ou, mais frequentemente, diluído com azoto (pressões parciais entre 0,13 e 1 atm).

A energia de activação foi determinada a composição constante ( $P_{\text{CO}_2} = 0,5$  atm) para depósitos com aproximadamente 10 mg de peso inicial e as ordens de reacção foram obtidas fixando a temperatura a cerca de 700 °C e 770 °C partindo também de quantidades de carbono de  $\approx 10$  mg. A dependência relativamente ao peso inicial de depósito foi examinada àquelas duas temperaturas para misturas gasosas alimentadas ao reactor com 50% em volume de dióxido de carbono numa gama relativamente estreita ( $\approx 1$  mg a  $\approx 20$  mg). Efectivamente, a grande morosidade do processo de deposição em ferro (ver secção 3.2.1) obrigou a que só raras vezes se utilizassem nos ensaios depósitos superiores a 10 mg.

Tal como no níquel, as curvas de gasificação (Figura 3.58) apresentam três zonas distintas e sucessivas: um período inicial de aceleração, uma zona de velocidade constante e um período em que ela diminui continuamente até se anular. No final, nota-se a existência de uma quarta zona onde o peso da amostra aumenta, certamente devido à oxidação do ferro.

A ocorrência simultânea da gasificação do carbono e da oxidação do metal (fenómeno muito mais importante no ferro do que no níquel) faz com que as conversões máximas observadas nas curvas experimentais (correspondentes ao início do aumento de peso) sejam inferiores a 100% mesmo às temperaturas mais

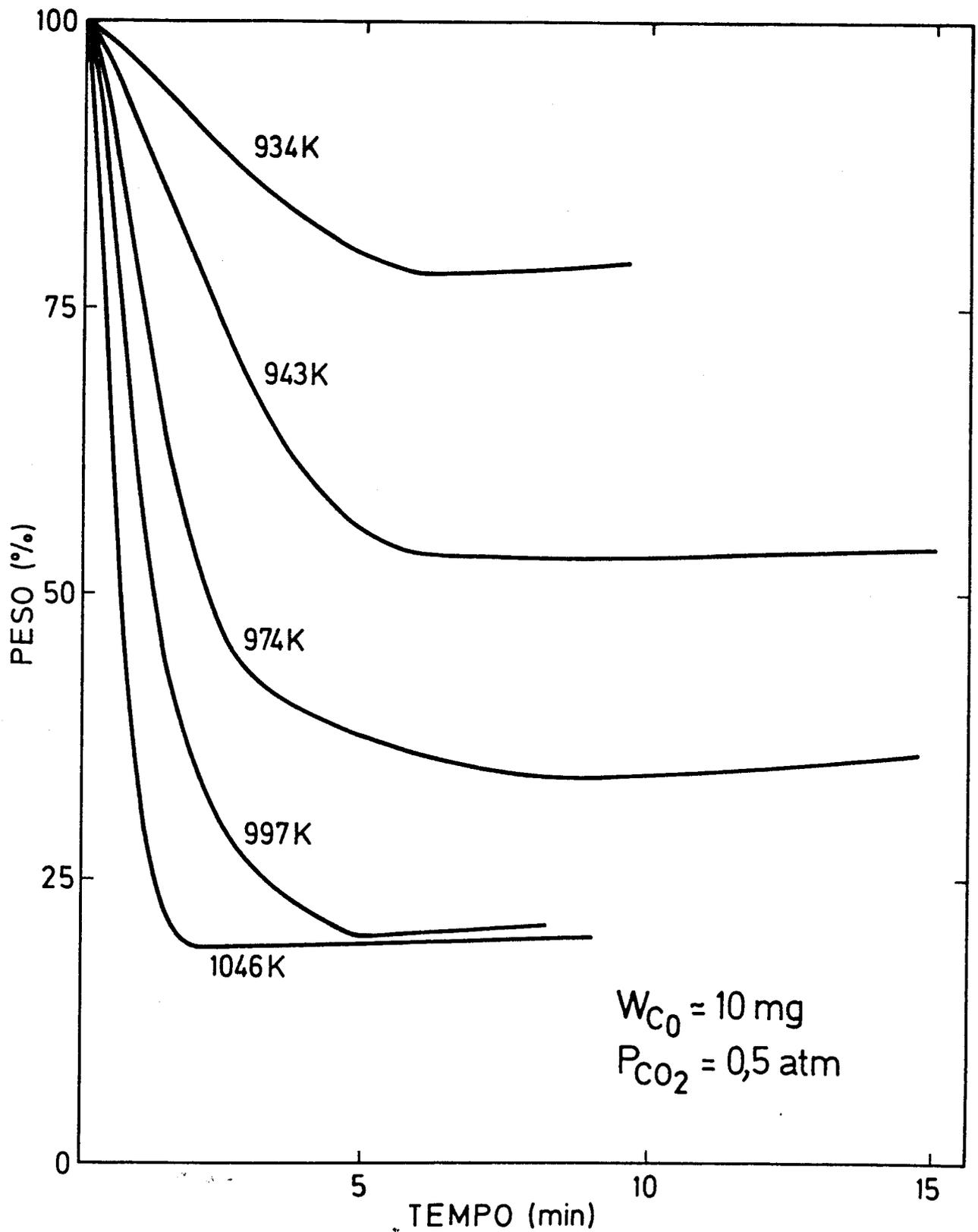


Figura 3.58 - Curvas de gasificação com dióxido de carbono de depósitos formados em folhas de ferro ( $W_{C_0} \approx 10 \text{ mg}$ ;  $P_{CO_2} = 0,5 \text{ atm}$ )

elevadas, para as quais aquele valor varia entre cerca de 80% e 90% (Tabela 3.16).

Tabela 3.16 - Conversões atingidas antes do aumento de peso na gasificação com CO<sub>2</sub> do carbono depositado em folhas de ferro  
(W<sub>C0</sub> = 10,0 ± 0,1 mg; P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,5 atm)

Ensaio GAFEDC	T (K)	Conversão máxima observada
35	912	0
51	921	0,010
27	932	0,210
28	934	0,220
30	934	0,280
17	943	0,470
50	952	0,525
16	962	0,584
36	963	0,510
42	974	0,660
26	984	0,600
41	997	0,800
37	1007	0,825
24	1017	0,845
43	1034	0,890
18	1046	0,811
15	1070	0,851
46	1074	0,818
48	1077	0,825
45	1099	0,811
49	1099	0,830

Na secção 3.2.3 viu-se que a oxidação de folhas de ferro por acção do dióxido de carbono é um processo bastante lento. A mesma reacção na presença do depósito carbonado deve dar-se a velocidades superiores em termos de aumento de peso por unidade de tempo, por causa do crescimento da área metálica provocado pela fragmentação das superfícies e separação de cristalites quando do desenvolvimento do carbono filamental. A esta influência directa (de sentido contrário à da gasificação) nos registos do peso junta-se a desactivação das

partículas metálicas originada pela sua oxidação progressiva, efeito que é possivelmente mais importante na explicação das curvas obtidas, pelo menos a altas temperaturas.

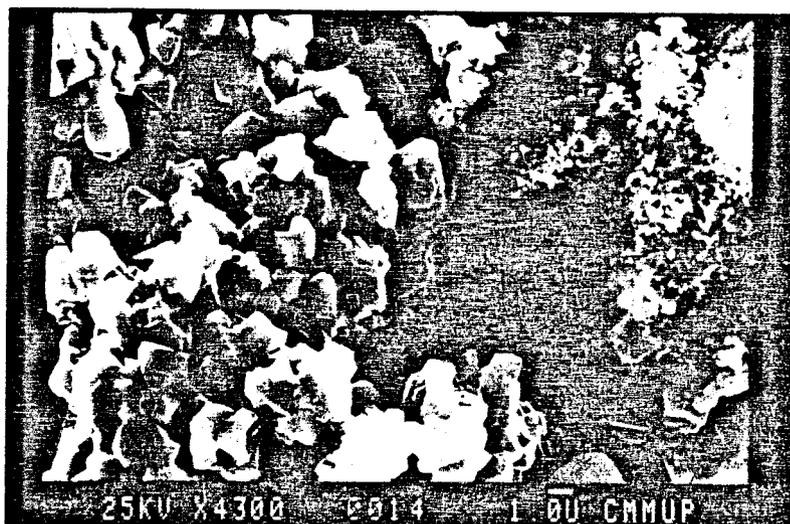
A cerca de 770 °C e com uma alimentação contendo 50% de CO<sub>2</sub> em volume, a velocidade máxima de oxidação encontrada nos vários ensaios realizados foi um pouco inferior a 15 µg min<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, resultado obtido nos instantes iniciais. Admitindo que as partículas de ferro são esféricas com um diâmetro médio de 0,5 µm (ver secção 3.2.2), a sua área específica será próxima de 1,5 m<sup>2</sup>/g de ferro. Na ausência de um valor experimental para a concentração do metal nos depósitos, supõe-se que ela é de 10% em peso, valor certamente muito exagerado quando comparado com menos de 2% determinado para o níquel (404). Então, para depósitos de 10 mg e considerando também a área geométrica da folha, a área superficial total do ferro seria cerca de 20 cm<sup>2</sup>, donde se conclui que a velocidade de oxidação é no máximo de 0,3 mg/min. Ora, nas referidas condições experimentais (ensaio GAFEDC/18), calculou-se uma velocidade de gasificação no período em que é constante muito superior (8,40 mg/min). Os cálculos simplificados descritos atrás têm inevitavelmente uma certa dose de imprecisão, mas parecem mostrar sem margem para dúvidas que a oxidação não influencia directamente de modo significativo as curvas de gasificação a altas temperaturas até alguns instantes antes do peso começar a aumentar.

Como os ensaios foram prolongados por algum tempo após aquele ponto, a gasificação continuou a dar-se, embora a uma velocidade menor do que a oxidação do ferro. Assim, às temperaturas testadas mais elevadas, apenas se detectaram vestígios de carbono filamental durante a observação em microscópio electrónico, como se mostra à direita na Fotografia 40 referente a uma amostra sujeita à temperatura de 1046 K.

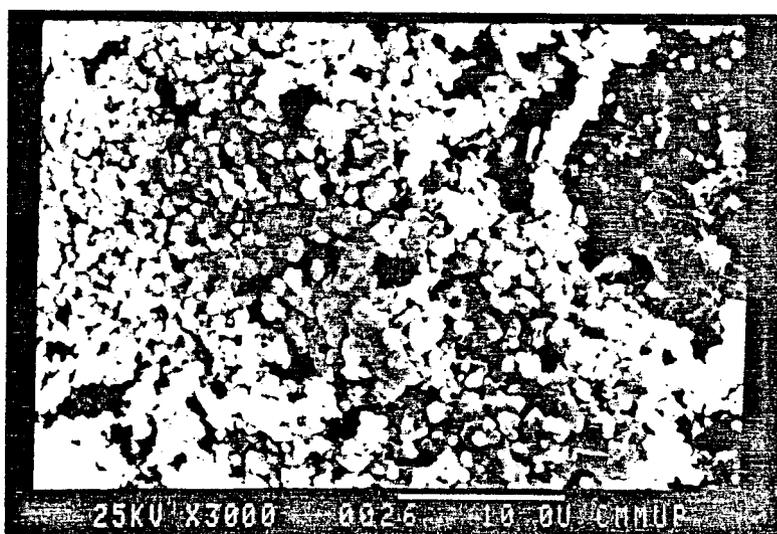
A mesma imagem permite ver também uma fase cristalina identificada como FeO por difracção de raios-X (comparar com a Fotografia 23). Estes cristais formam-se não só na superfície original da folha mas também por cima dela, naturalmente em consequência da oxidação das cristalites de ferro existentes inicialmente nos filamentos. A sinterização dessas partículas conduz ao desenvolvimento de uma estrutura metálica porosa (Fotografia 41).

A análise nos sistemas associados ao microscópio das amostras gasificadas a alta temperatura revelou a existência de carbono em quantidades significativas, muito maiores do que as que seriam de prever apenas pelos poucos filamentos observados. É de concluir que a grande porção de carbono não gasificado é do tipo menos reactivo referido na secção 3.3.2, como evidentemente seria de esperar.

Pelo contrário, a baixas temperaturas grande parte do carbono fila-



Fotografia 40 - Vestígios de carbono filamental e cristais de FeO após gasificação com  $\text{CO}_2$  de depósito em folha de ferro a 1046 K (ensaio GAFEDC/79)



Fotografia 41 - Cristais de FeO por cima da superfície da folha de ferro (ensaio GAFEDC/53)



Fotografia 42 - Carbono filamental não convertido após gasificação com  $\text{CO}_2$  de depósito em folha de ferro a 963 K (ensaio GAFEDC/36)

mentar não é convertido, como se vê na Fotografia 42 relativa a uma área da amostra usada no ensaio GAFEDC/36, executado à temperatura de 963 K. Nota-se ainda que as partículas metálicas na ponta de alguns dos filamentos são angulosas, ao contrário da forma mais ou menos arredondada que elas apresentam após a deposição. Isto pode ser uma indicação de que sofreram oxidação.

Em todas as experiências de gasificação efectuadas, os períodos iniciais de aceleração são extremamente curtos, nunca excedendo cerca de 1 min, e verificou-se que diminuem com o aumento de temperatura. Para quantidades de carbono à partida de 10 mg e  $P_{CO_2}=0,5$  atm eles variam entre aproximadamente 1 min a 932 K e menos de 0,2 min a 1099 K. Por outro lado, esses tempos aumentam ligeiramente com o peso inicial de depósito, tal como acontece no níquel.

Nas referidas condições experimentais ( $W_{C_0} \approx 10$  mg e  $P_{CO_2}=0,5$  atm) e a temperaturas superiores a cerca de 730 °C, a velocidade de gasificação permanece constante entre pelo menos 15 e 40% de conversão de carbono (ver Figura 3.59), embora se mantenha nesse estado até valores superiores a 50% em alguns dos ensaios feitos. Esta zona de conversões é relativamente extensa, apesar de ser inferior à observada em experiências semelhantes no níquel.

Abaixo daquela temperatura, o extremo inferior do intervalo desce para níveis inferiores a 10% de conversão e o extremo superior baixa também gradualmente como se mostra na Figura 3.59, de tal forma que a 934 K verificou-se que a velocidade só era constante para conversões observadas do depósito entre 4 e 12%.

A Tabela 3.17 resume as principais características dos ensaios feitos apresentando, entre outras informações, as velocidades de gasificação calculadas a partir dos registos e referentes ao período em que são máximas e constantes.

O efeito do peso inicial de carbono sobre essas velocidades foi estudado no intervalo de 1,3 a 19,6 mg a duas temperaturas razoavelmente afastadas ( $974 \pm 2$  K e  $1045 \pm 1$  K), usando uma pressão parcial de  $CO_2$  de 0,5 atm. Os resultados estão condensados em escalas logarítmicas na Figura 3.60.

Em ambos os casos há uma proporcionalidade directa entre as duas variáveis até pesos iniciais de depósito de  $\approx 2$  mg a 1045 K e de  $\approx 8$  mg a 974 K. A partir de uma certa quantidade crítica, menor à temperatura mais elevada ( $\approx 4,5$  mg em confronto com  $\approx 8$  mg), as velocidades de gasificação não se alteram.

No sentido de evitar fazer comparações entre valores obtidos em ensaios executados sobre depósitos de tamanho diferente, a energia de activação e a ordem da reacção relativamente ao dióxido de carbono foram determinadas mantendo invariável aquela grandeza, tendo-se escolhido  $\approx 10$  mg.

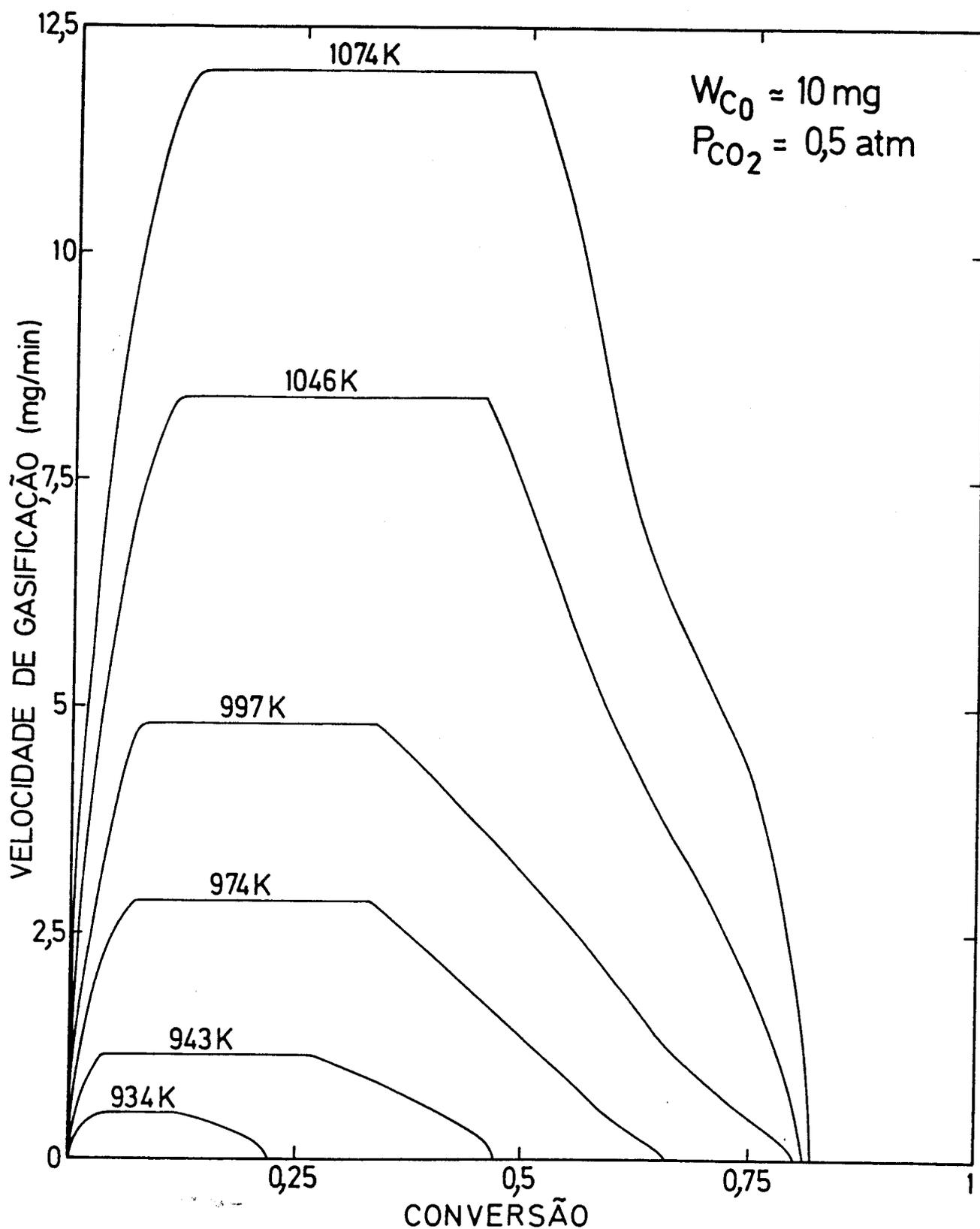


Figura 3.59 - Velocidades de gasificação com  $CO_2$  do carbono depositado em folhas de ferro em função da conversão e da temperatura ( $W_{C_0} \approx 10 \text{ mg}$ ;  $P_{CO_2} = 0,5 \text{ atm}$ )

Tabela 3.17 - Gasificação com dióxido de carbono dos depósitos formados em folhas de ferro - condições experimentais e resultados

Ensaio GAFEDC	$A_{Fe}$ ( $cm^2$ )	T ( $^{\circ}C$ )	$P_{CO_2}$ (atm)	$W_{C_0}$ (mg)	Velocidade* de gasificação (mg/min)	Objectivos da experiência
15	4,05	797	0,5	10,1	12,5	E
16	3,94	689	0,5	10,1	2,25	E
17	3,98	670	0,5	10,0	1,15	E
18	4,02	773	0,5	10,05	8,40	E,C,0
21	4,00	772	0,5	6,1	8,73	C
24	4,00	744	0,5	10,0	5,20	E
26	4,02	711	0,5	10,0	3,00	E
27	4,02	659	0,5	10,0	0,617	E
28	4,02	661	0,5	10,0	0,509	E
30	4,03	661	0,5	10,0	0,625	E
31	4,02	772	0,5	8,5	8,60	C
35	4,02	639	0,5	10,0	-	E
36	4,00	690	0,5	10,0	1,80	E
37	4,02	734	0,5	10,0	6,20	E
41	4,03	724	0,5	10,0	4,80	E
42	4,02	701	0,5	10,0	2,85	E,C,0
43	4,03	761	0,5	10,0	7,20	E
45	4,02	826	0,5	10,05	15,4	E
46	3,98	801	0,5	10,15	12,0	E
48	3,98	804	0,5	10,0	12,6	E
49	4,00	826	0,5	10,0	14,4	E
50	3,99	679	0,5	10,0	1,60	E
51	3,96	648	0,5	10,0	0,108	E
53	4,00	772	0,5	7,35	8,80	C
55	3,97	772	0,5	1,5	4,40	C
56	4,00	771	0,5	1,9	5,44	C
57	3,95	772	0,5	1,55	4,64	C
58	4,00	771	0,5	2,15	5,92	C
59	3,97	773	0,5	1,3	3,68	C
60	3,94	772	0,5	5,45	8,40	C
61	3,95	772	0,5	2,8	7,00	C
64	4,00	772	0,5	4,55	8,67	C
66	4,00	700	0,5	7,55	3,35	C
67	3,97	701	0,5	10,75	4,07	C

Tabela 3.17 (continuação)

Ensaio GAFEDC	$A_{Fe}$ ( $cm^2$ )	T ( $^{\circ}C$ )	$P_{CO_2}$ (atm)	$W_{C_0}$ (mg)	Velocidade* de gasificação (mg/min)	Objectivo <sup>§</sup> da experiência
68	4,01	703	0,5	7,3	3,60	C
70	3,98	702	0,5	5,1	2,24	C
72	3,98	700	0,5	19,6	3,60	C
73	3,99	701	0,5	13,0	3,25	C
75	4,00	701	0,5	2,4	1,06	C
76	3,97	700	0,5	4,15	1,68	C
77	3,98	701	0,5	6,7	2,90	C
78	3,96	773	0,739	10,05	11,6	O
79	3,94	773	0,348	10,0	8,00	O
80	3,92	773	1	10,25	12,4	O
81	3,96	773	0,261	10,0	7,53	O
82	4,00	773	0,174	9,95	5,47	O
83	3,99	773	0,130	10,0	5,00	O
84	4,02	701	0,739	10,35	2,34	O
85	4,00	701	0,348	10,0	3,04	O
86	3,96	701	1	10,0	1,87	O
88	4,00	701	0,217	10,0	2,60	O
89	4,00	701	0,130	10,1	2,84	O

\* As velocidades tabeladas referem-se ao período de velocidade constante

§ Os ensaios contribuíram para a determinação dos parâmetros cinéticos de acordo com o seguinte código:

E-energia de activação aparente

O-ordem da reacção relativamente ao dióxido de carbono

C-efeito da quantidade inicial de carbono

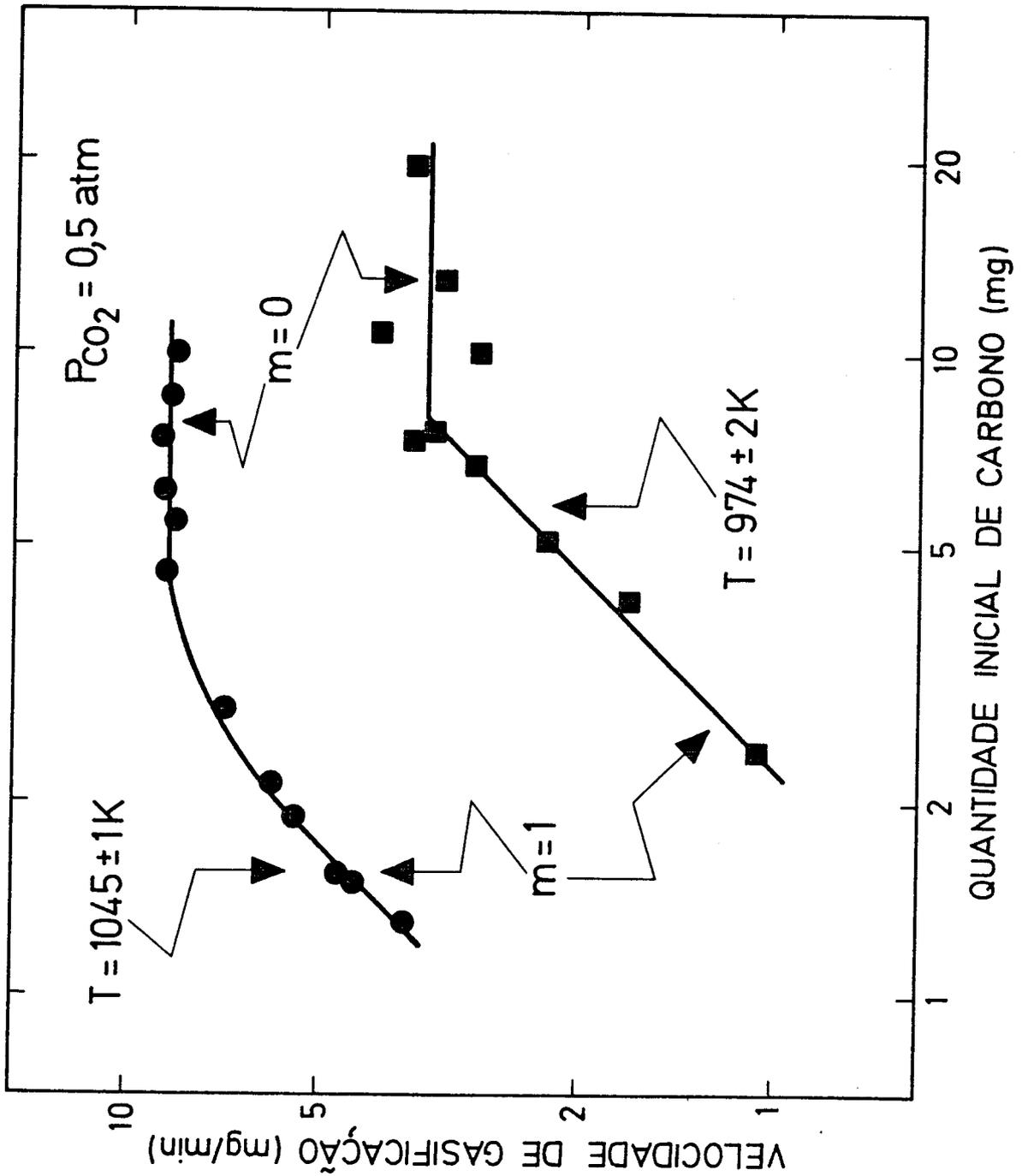


Figura 3.60 - Influência do peso inicial de carbono depositado em folha de ferro nas velocidades de gasificação com  $CO_2$  no período em que são constantes

A Figura 3.61 é uma representação gráfica do tipo Arrhenius das velocidades de gasificação na zona em que são constantes e mostra a sua dependência relativamente à temperatura. Em todas as experiências, utilizou-se sempre a mesma composição volumétrica na alimentação ao reactor (50% CO<sub>2</sub> e 50% N<sub>2</sub>) e conservou-se constante em termos práticos a quantidade inicial de carbono (10,0±0,1 mg).

A reprodutibilidade não é muito boa principalmente às temperaturas mais baixas, mas é possível distinguir três regimes cinéticos. Assim, acima de 1000 K (ou 727 °C) a energia de activação observada é de 105 kJ/mol, enquanto que entre 943 e 1000 K (ou seja, de 670 a 727 °C) vale 194 kJ/mol. Para temperaturas inferiores a 943 K as velocidades diminuem drasticamente e no ensaio GAFEDC/35 realizado a 912 K (639 °C) não se observou perda de peso que, pelo contrário, aumentou ligeiramente durante a experiência (cerca de 0,5 mg em 0,5 h) devido à oxidação do ferro.

Deve-se começar a notar perda de peso a uma temperatura intermédia entre 912 e 921 K. A esta última (ensaio GAFEDC/51) a conversão conseguida no ponto em que a oxidação passa a ser mais rápida do que a gasificação foi apenas de 1%, pelo que é de esperar que a referida temperatura seja muito ligeiramente inferior a 921 K (648 °C), opinião reforçada pela análise das curvas de conversão em função da temperatura a tempo constante (Figura 3.62) que têm um aspecto semelhante às determinadas no níquel (Figura 3.54) exceptuando os respectivos limites que são sempre inferiores a 100% pelas razões já apontadas. O valor estimado de 918 K (645 °C) é comparável com os obtidos com programação linear de temperatura: 929 K (656 °C) em GAFEDC/93 e 994 K (721 °C) em GAFEDC/95 (ver Tabela 3.12). As divergências têm a ver com os modos diferentes de procedimento experimental, uma vez que quando se aumenta continuamente a temperatura em presença de dióxido de carbono é de esperar que o ferro se encontre já parcialmente oxidado ao ser atingido o nível suficiente para principiar o processo de gasificação (de acordo com a Figura 3.18, a oxidação começa a 639 K). Esta exerce uma influência directa no peso das amostras e desactiva o catalisador, havendo assim tendência a observar perda de peso a uma temperatura superior. Para além disso, no ensaio GAFEDC/95, iniciado à temperatura ambiente, há quase de certeza uma diminuição de reactividade do carbono provocada pelo arrefecimento intermédio a seguir à deposição, como foi discutido na secção 3.3.2.

A dependência das velocidades de gasificação no período em que são constantes relativamente à pressão parcial de CO<sub>2</sub> é função da temperatura (Figura 3.63) e qualitativamente similar à encontrada em folhas de níquel (Figura 3.55).

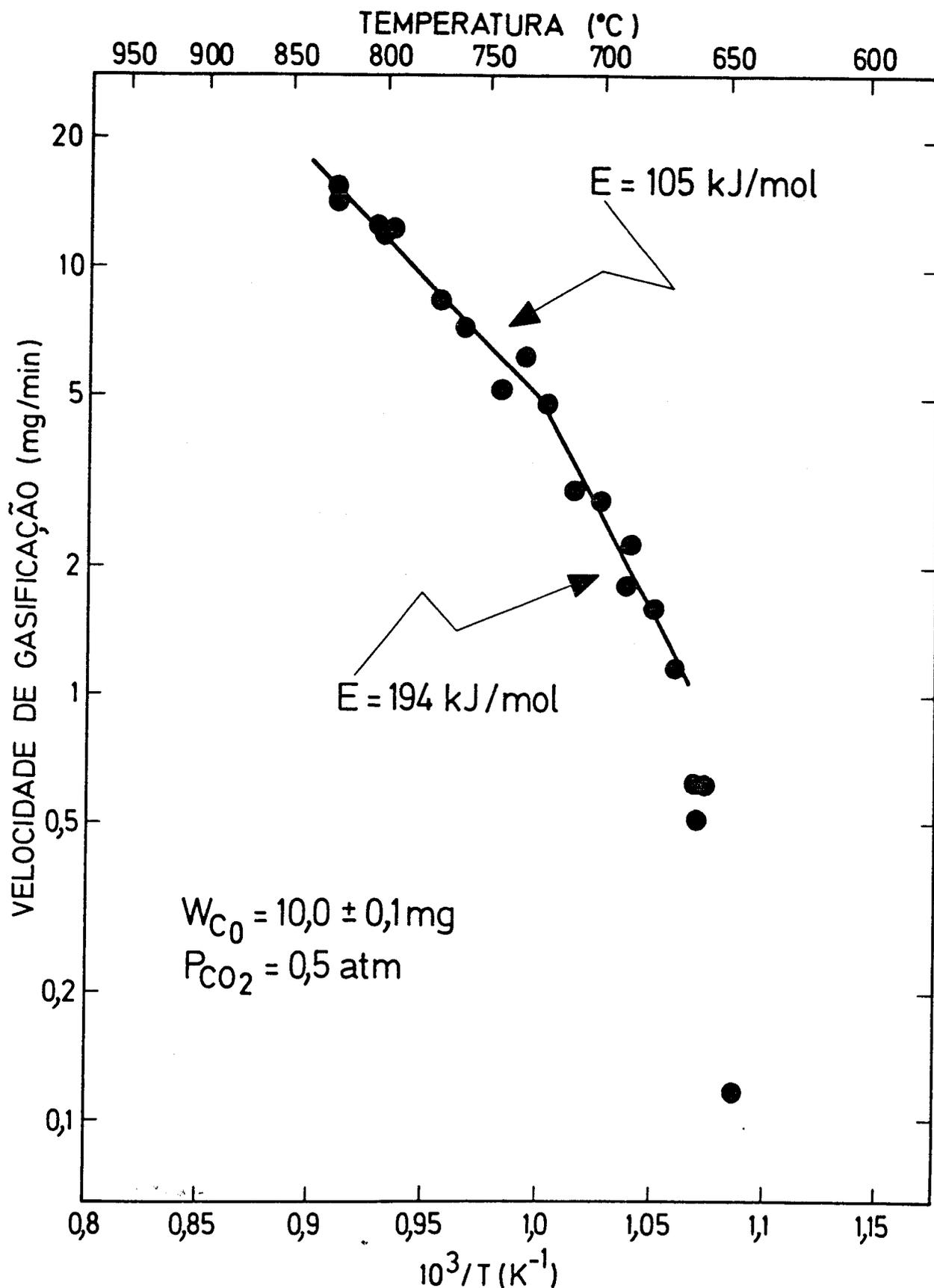


Figura 3.61 - Representação do tipo Arrhenius das velocidades de gasificação com  $CO_2$  do carbono depositado em folhas de ferro no período em que são constantes

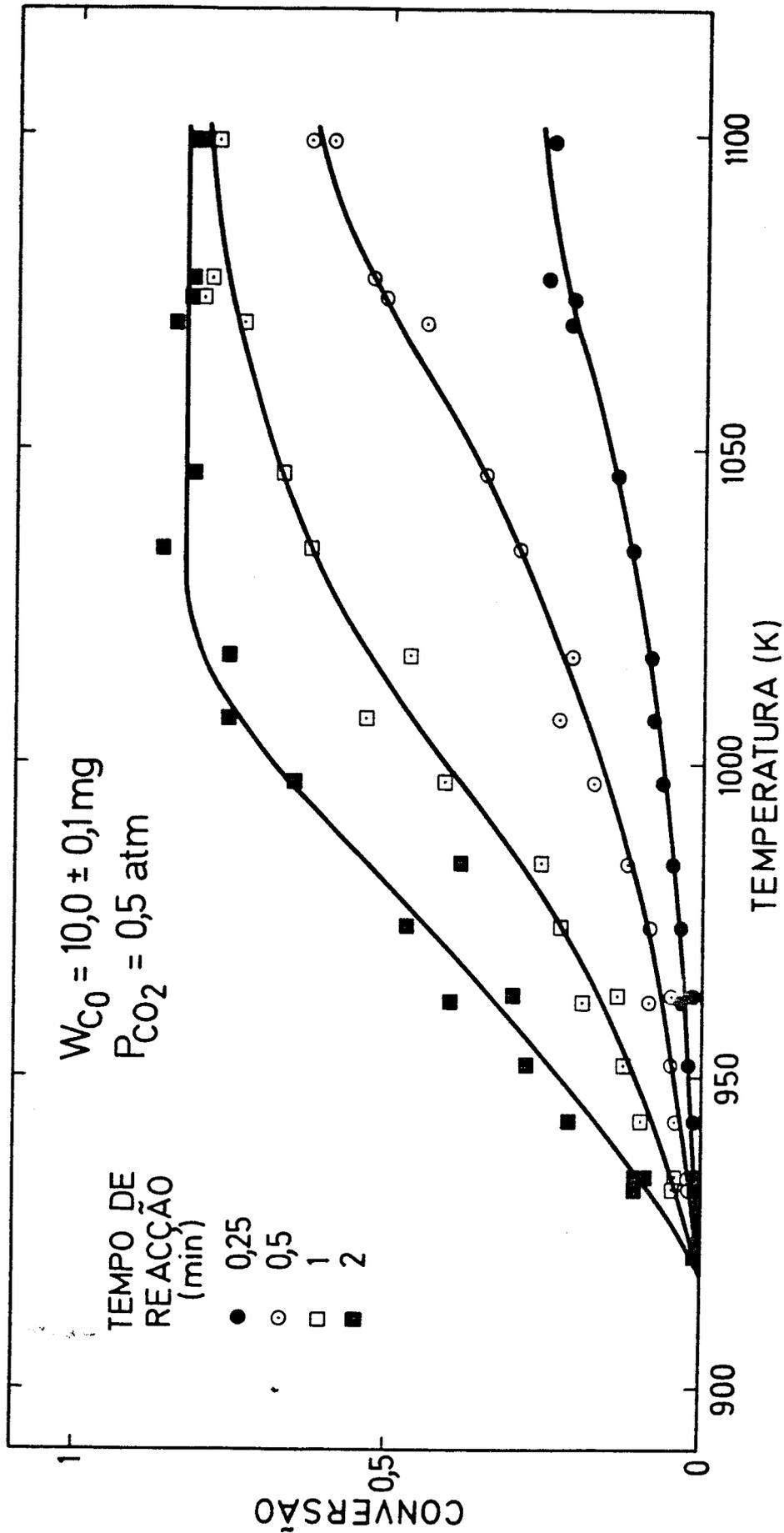


Figura 3.62 - Relação entre a conversão e a temperatura para tempos de reacção constantes na gasificação com  $CO_2$  do carbono depositado em folhas de ferro

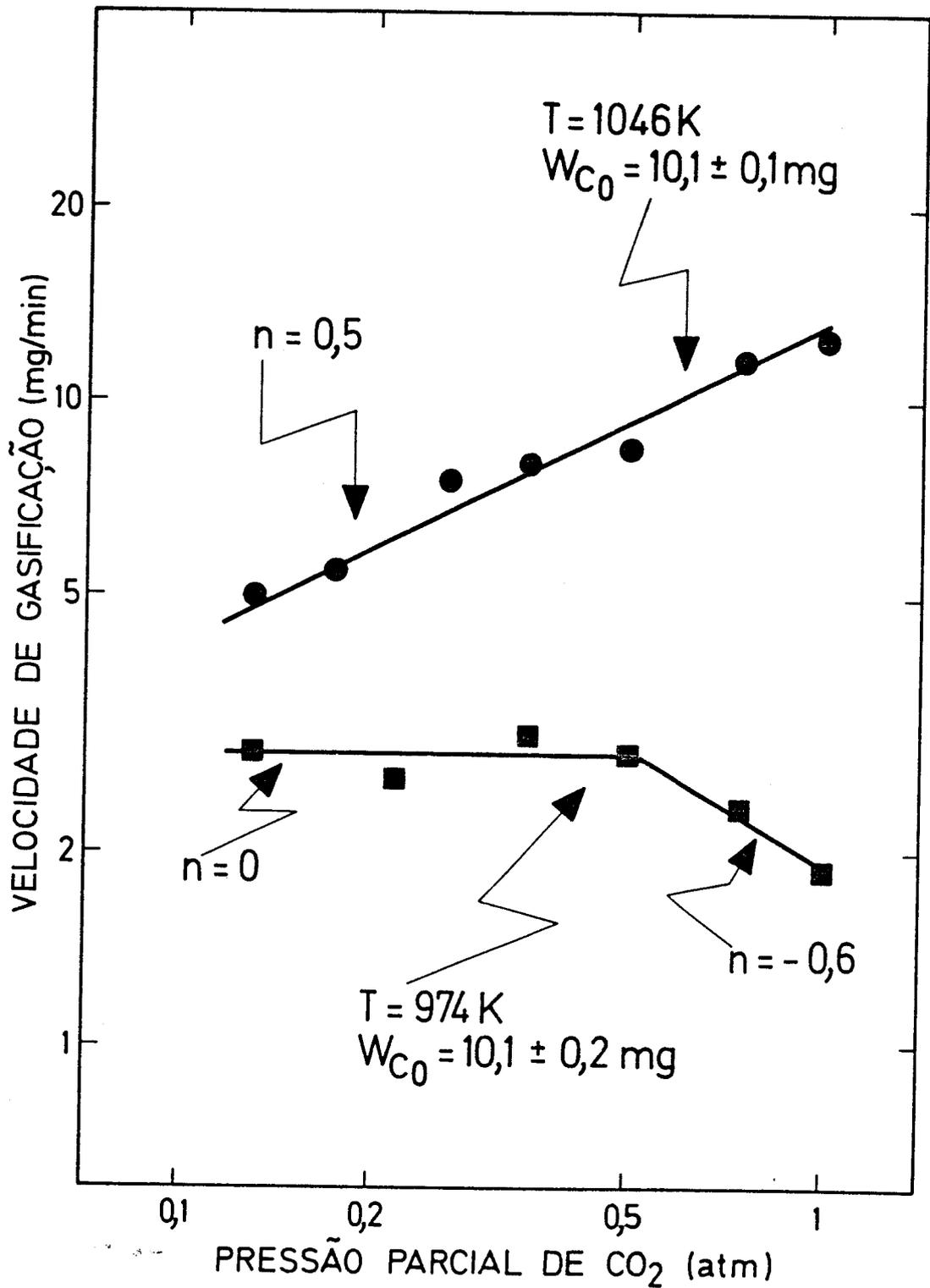


Figura 3.63 - Dependência das velocidades de gasificação no período em que são constantes em relação à pressão parcial de dióxido de carbono na reação com depósitos carbonados em folhas de ferro

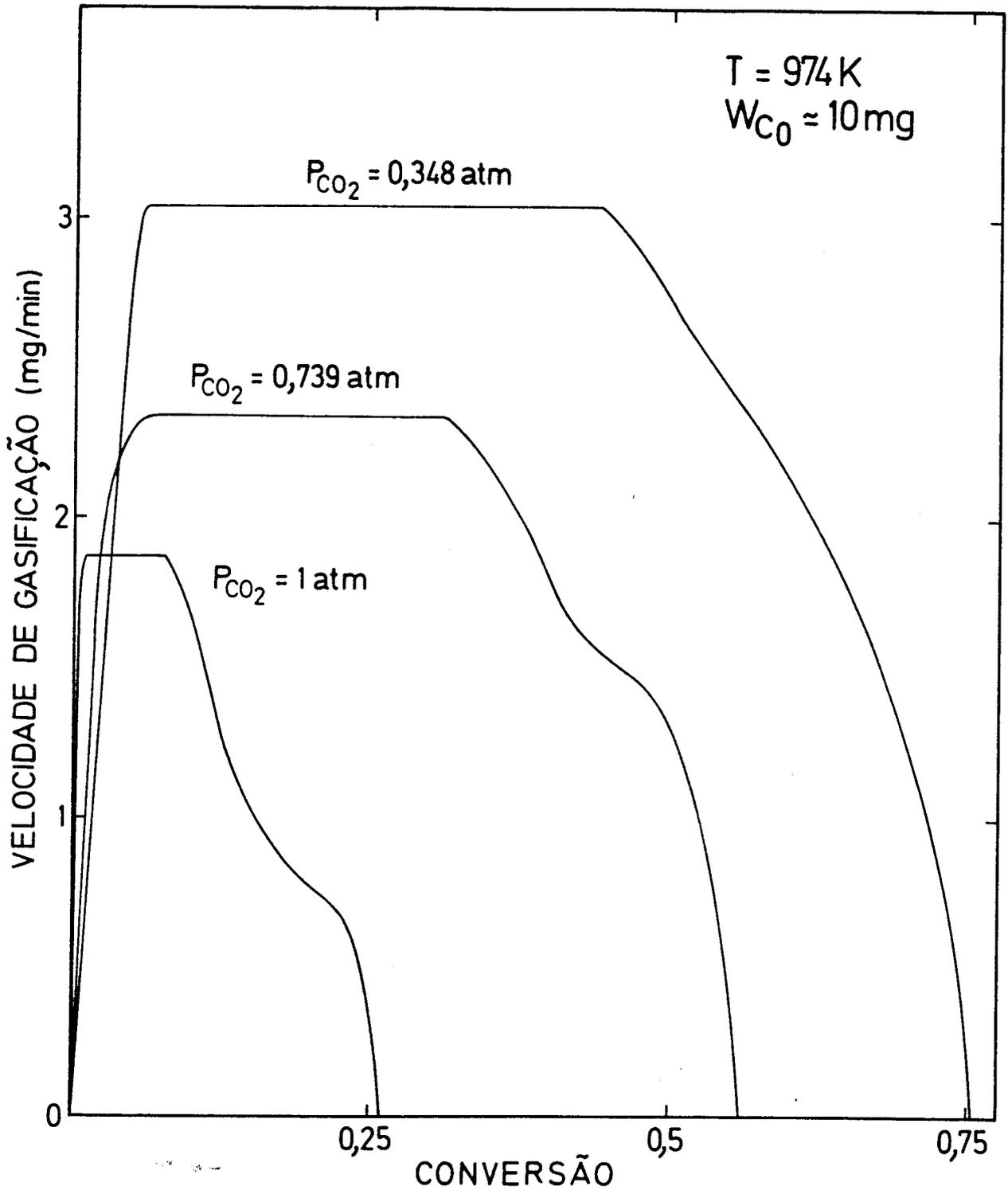


Figura 3.64 - Velocidades de gasificação com CO<sub>2</sub> do carbono depositado em folhas de ferro em função da conversão e da pressão parcial do gás (T=974 K; W<sub>C<sub>0</sub></sub> ≈ 10 mg)

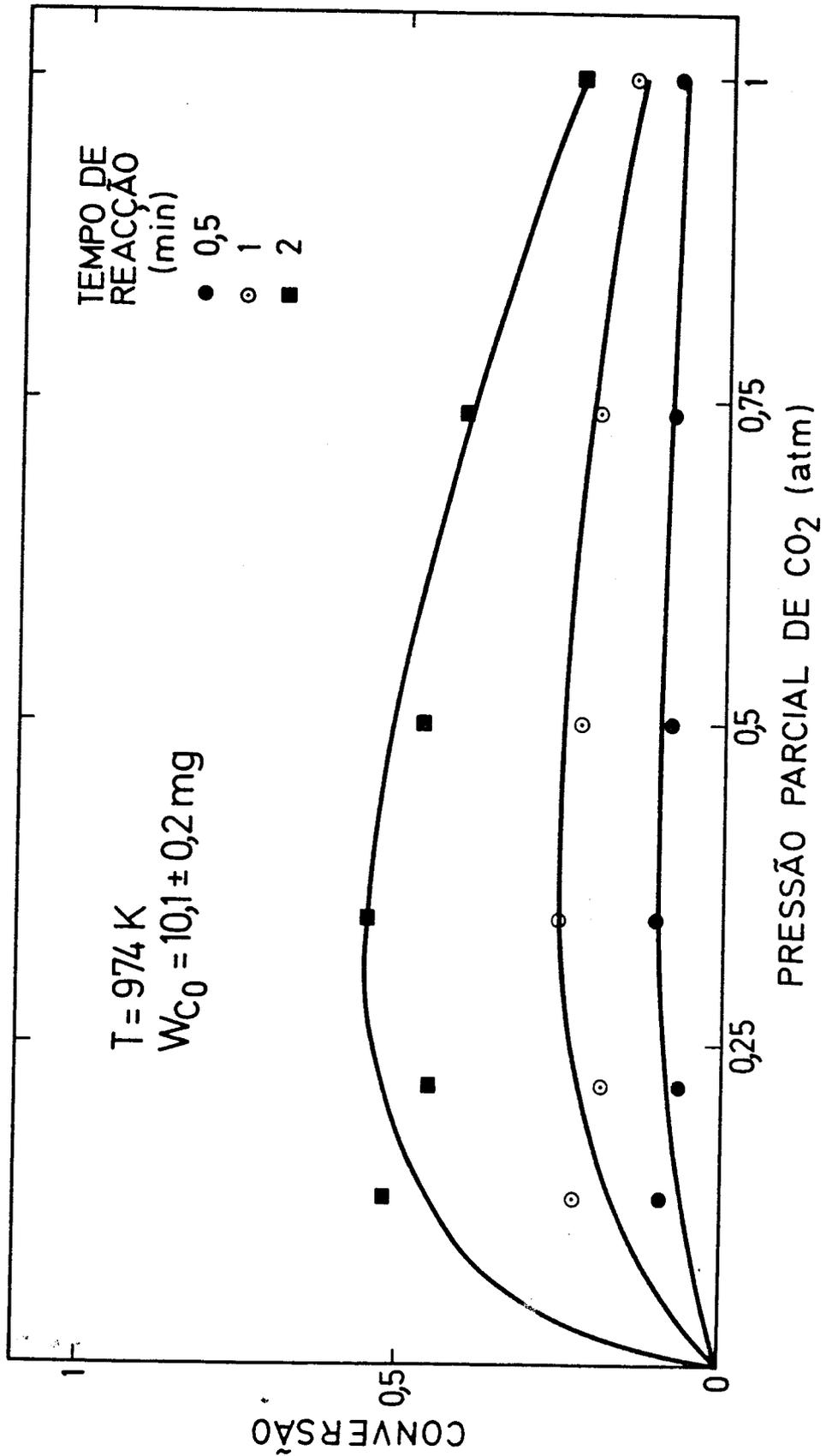


Figura 3.65 - Relação entre a conversão e a pressão parcial de dióxido de carbono para tempos de reacção constantes na gasificação de depósitos em folhas de ferro

A 1046 K, temperatura representativa da primeira zona no gráfico do tipo Arrhenius (Figura 3.61), há uma proporcionalidade directa com a raiz quadrada de  $P_{CO_2}$  numa extensa gama de valores (0,13 a 1 atm). Pelo contrário, a 974 K a reacção é de ordem zero até cerca de  $P_{CO_2}=0,5$  atm mas as velocidades diminuem expressivamente para valores superiores àquele (cerca de 35% até  $P_{CO_2}=1$  atm).

Este último resultado deve estar relacionado com a maior importância relativa assumida pela reacção de oxidação do ferro à medida que se aumenta o teor em dióxido de carbono na mistura gasosa alimentada ao reactor.

As conversões máximas observadas (conversões atingidas na altura em que o peso começa a aumentar) são independentes de  $P_{CO_2}$  a 1046 K, valendo cerca de 80% (Tabela 3.18) enquanto que à temperatura de 974 K, após uma zona de relativa estabilização, diminuem com o aumento da concentração de  $CO_2$  (Tabela 3.18 e Figura 3.64). Este comportamento é observável praticamente desde os instantes iniciais da reacção (Figura 3.65).

Tabela 3.18 - Influência da pressão parcial de dióxido de carbono nas conversões máximas observadas durante a gasificação do carbono depositado em folhas de ferro ( $W_{C_0} \approx 10$  mg)

$P_{CO_2}$ (atm)	Conversão máxima observada	
	T=1046 K	T=974 K
0,130	0,830	0,772
0,174	0,779	-
0,217	-	0,780
0,261	0,760	-
0,348	0,780	0,755
0,500	0,811	0,660
0,739	0,741	0,560
1	0,829	0,260

### 3.5.2 - Gasificação com hidrogénio

Nesta secção descrevem-se os resultados obtidos nas experiências de gasificação com  $H_2$  do carbono formado à superfície de folhas de ferro nas condições já referenciadas ( $T=833 \pm 2$  K;  $P_{C_3H_6}=P_{H_2}=0,13$  atm).

Fizeram-se também alguns ensaios isotérmicos em presença de  $H_2$  Industrial tendo-se verificado que a reacção era bastante mais rápida. Por exemplo, a temperaturas à volta de 770 °C, para alimentações com 50% em volume do reagente e para pesos iniciais de depósito entre ≈4 e 10 mg, calcularam-se velocidades máximas 2,5 vezes superiores na gasificação com  $H_2$  Industrial relativamente ao  $H_2 R$ . Sem dúvida que isto tem origem nas elevadas concentrações de oxigénio existente como impureza no primeiro daqueles gases (ver Tabela 2.1), o que torna irrelevantes essas experiências do ponto de vista da determinação dos parâmetros cinéticos da hidrogenação do carbono, razão pela qual não serão aqui apresentados excepto para efeitos comparativos.

De um modo geral, pode afirmar-se que a altas temperaturas as curvas de gasificação (Figura 3.66) mostram como habitualmente três zonas correspondentes a um período de aceleração, um período de velocidade constante e máxima e um período de diminuição da velocidade. Para além disso, todo o depósito é gasificável num tempo mais ou menos curto. A 1021 K e a 1044 K as velocidades, sem deixarem de seguir aquele comportamento, têm uma certa tendência a estabilizar à direita da zona onde são constantes como se vê na Figura 3.67 e depois descem bruscamente atingindo-se valores extremamente pequenos para conversões inferiores a 100% e tanto menores quanto menor for a temperatura, de tal modo que não foi possível eliminar completamente os depósitos em tempo razoável. Baixando ainda mais a temperatura (por exemplo, 972 K e 1002 K) este último comentário continua a ser válido, mas observa-se curiosamente a existência de um segundo máximo relativo perfeitamente bem definido a conversões superiores às associadas ao período de velocidade constante (ver Figura 3.67).

Estes resultados devem estar relacionados com a presença nos depósitos de dois tipos de carbono de reactividade diferente, como se deduziu a partir das experiências de gasificação com programação linear de temperatura.

É interessante notar que usando  $H_2$  Industrial como agente gasificante nunca se observaram dois máximos relativos nas curvas de velocidade em função da conversão mesmo a temperaturas bastante pequenas, embora para estas seja também difícil converter totalmente os depósitos (Figura 3.68). Estas diferenças resultam provavelmente da maior reactividade global daquele gás causada pela existência na sua composição de quantidades significativas de oxigénio, espécie que reage com o carbono a velocidades relativamente elevadas, mesmo na ausência de catalisadores específicos, às temperaturas consideradas neste estudo (282,300). Alternativamente, a sua influência pode manifestar-se de forma indirecta, pois por combinação com o hidrogénio produz-se vapor de água, também bastante reactivo.

Voltando à hidrogenação com  $H_2 R$ , verifica-se que o período de acelera

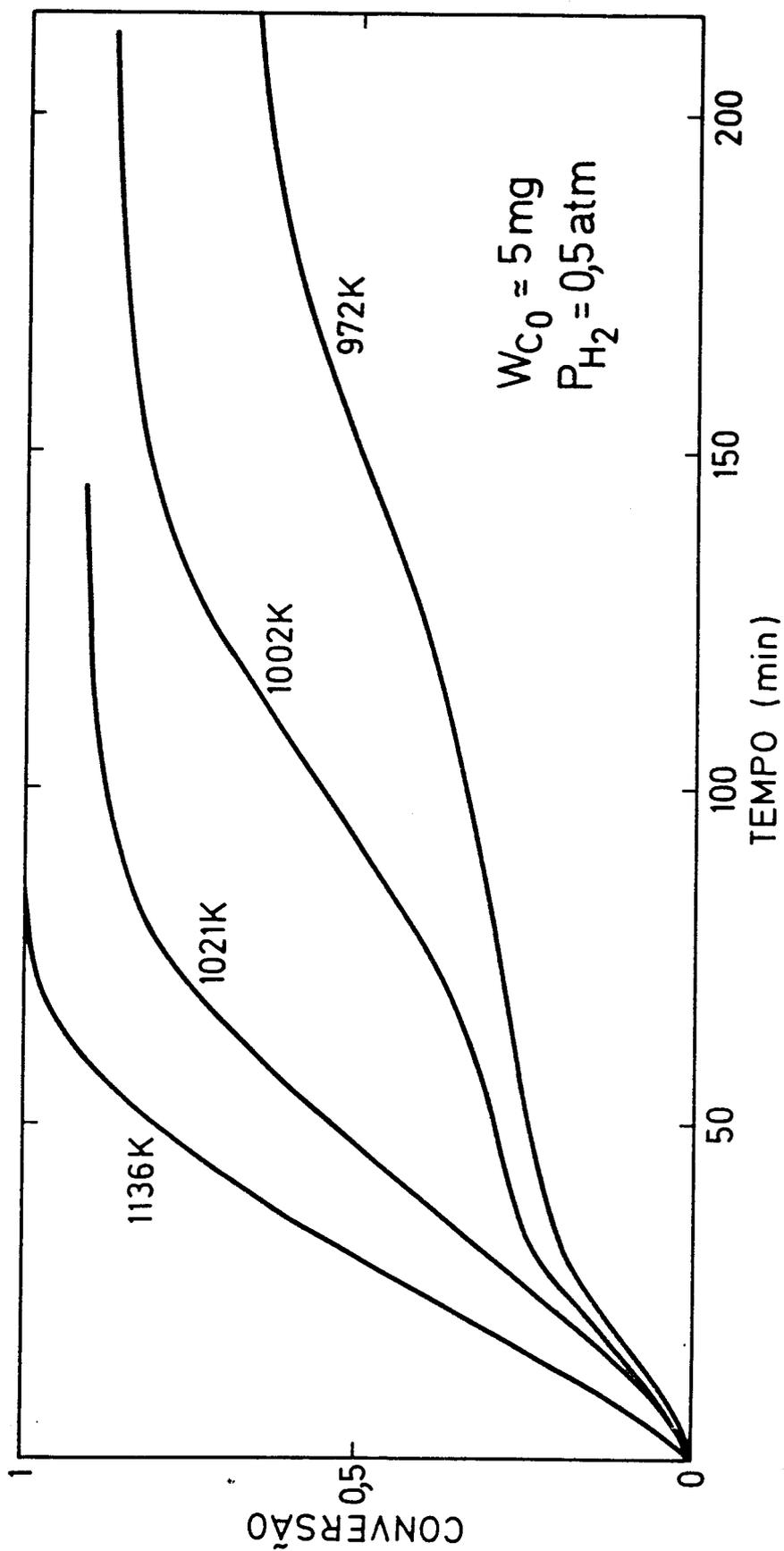


Figura 3.66 - Curvas de gasificação com  $H_2$  R de depósitos formados em folhas de ferro ( $W_{C_0} \approx 5 \text{ mg}$ ;  $P_{H_2} = 0,5 \text{ atm}$ )

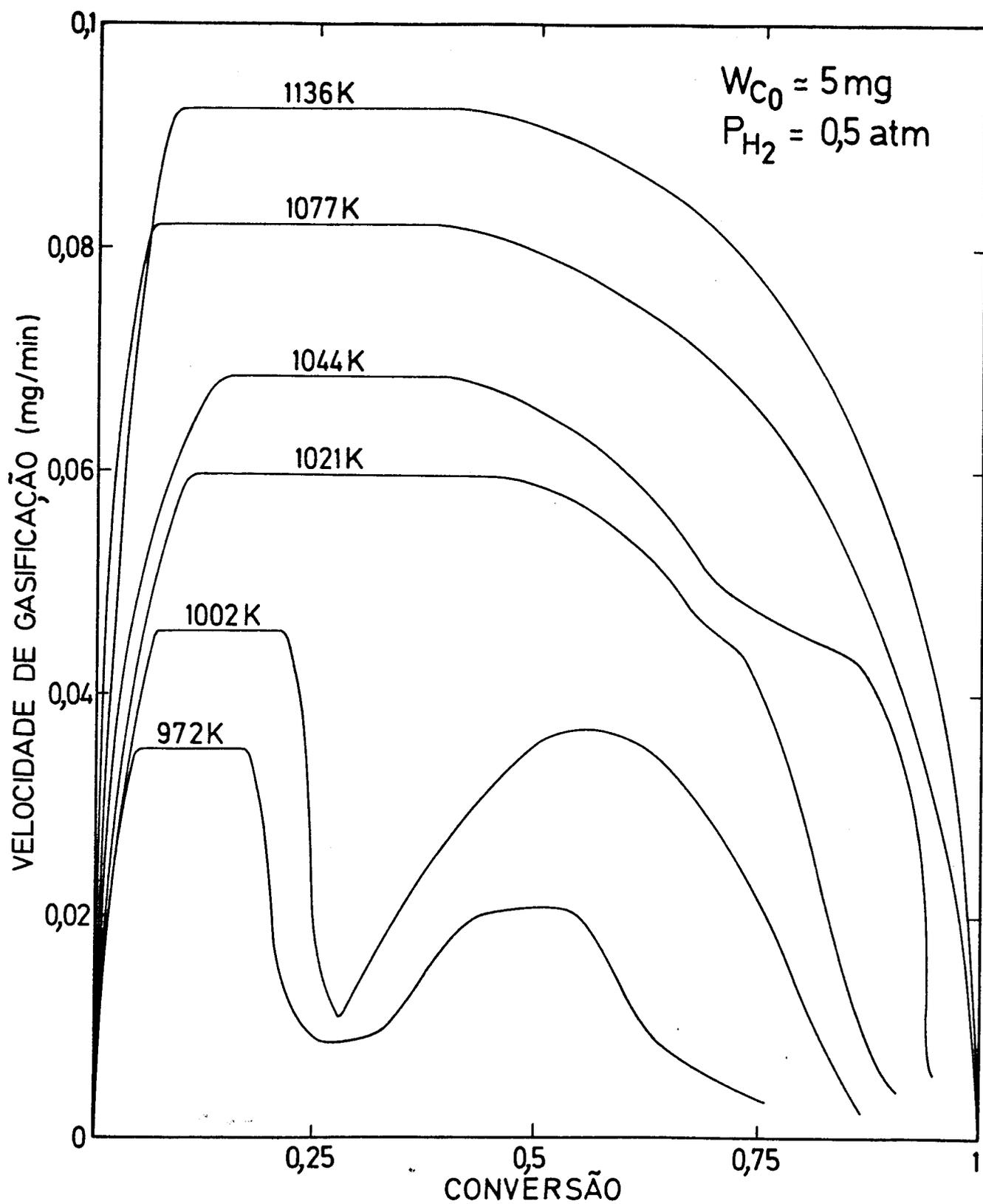


Figura 3.67 - Velocidades de gasificação com  $H_2$  R do carbono depositado em folhas de ferro em função da conversão e da temperatura ( $W_{C_0} \approx 5 \text{ mg}$  ;  $P_{H_2} = 0,5 \text{ atm}$ )

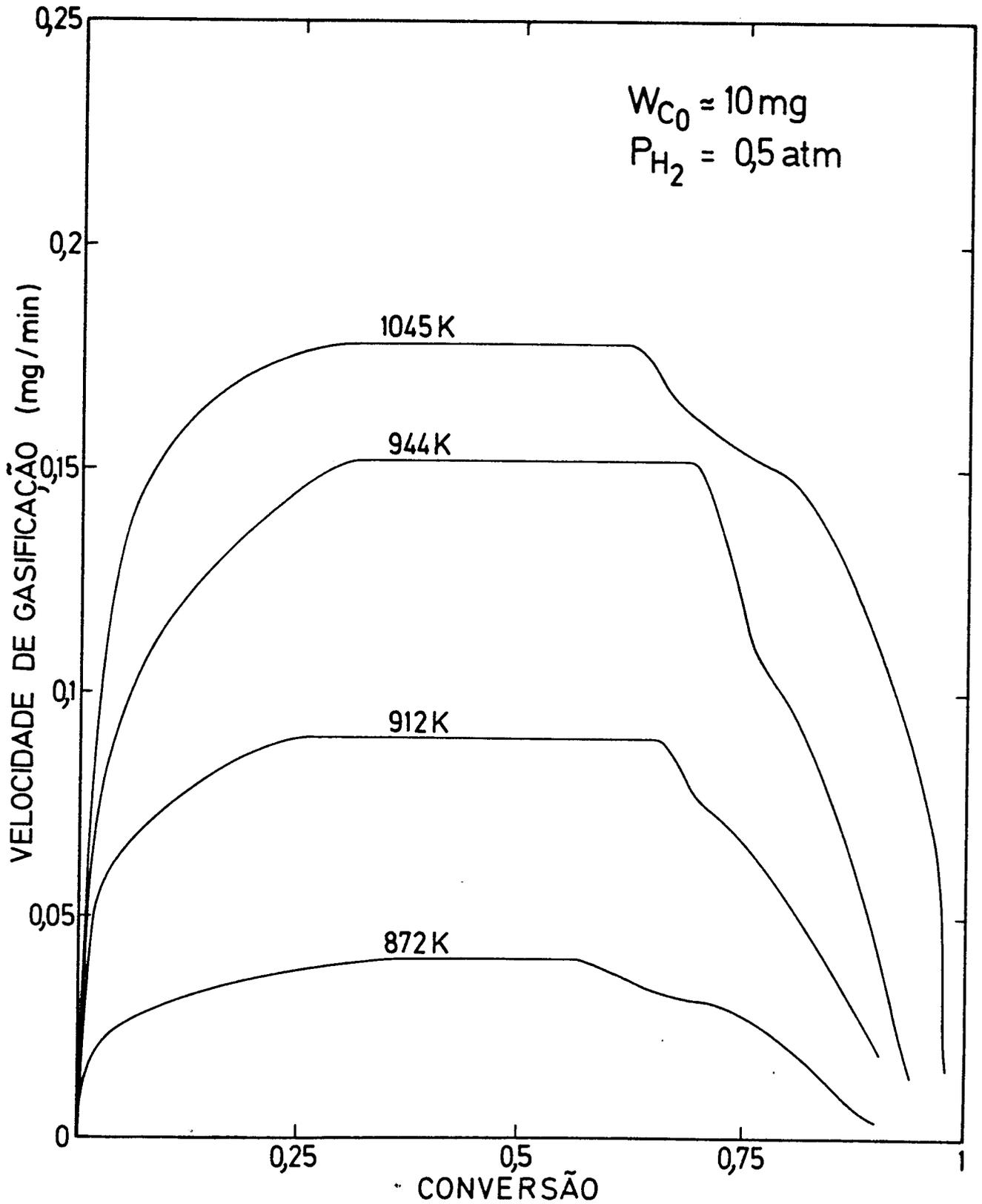


Figura 3.68 - Velocidades de gasificação com  $H_2$  Industrial do carbono depositado em folhas de ferro em função da conversão e da temperatura ( $W_{C_0} = 10 \text{ mg}$ ;  $P_{H_2} = 0,5 \text{ atm}$ )

ção diminui à medida que a temperatura aumenta e que as velocidades permanecem constantes entre pelo menos 15 e 40% de conversão, desde que a temperatura seja suficientemente alta (Figura 3.67). Por outro lado, para níveis térmicos baixos, correspondentes às situações em que há dois máximos relativos nas curvas de velocidade, aquela zona é de menor extensão e desloca-se para a esquerda (entre conversões de cerca de 5 e 20% para os três ensaios realizados nas referidas condições).

As principais informações sobre as várias experiências de gasificação com  $H_2$  R são apresentadas na Tabela 3.19.

A análise dos resultados torna patente que as velocidades respeitantes ao período em que são constantes para  $P_{H_2}=0,5$  atm e  $T=1045\pm 2$  K são aproximadamente independentes do peso inicial de carbono, pelo menos no intervalo de 3,8 a 10,05 mg com um valor médio de 0,0641 mg/min.

A Figura 3.69 mostra a dependência das velocidades de gasificação na referida zona em função da temperatura numa representação do tipo Arrhenius. Para a sua construção mantiveram-se constantes a composição da alimentação ( $P_{H_2}=0,5$  atm) e a quantidade inicial de depósito ( $W_{C_0}=5,0\pm 0,1$  mg). Conclui-se que para temperaturas superiores a 1034 K (ou 761 °C) a energia de activação observada é de apenas 38 kJ/mol, enquanto que na gama de 972 a 1034 K (ou 699 a 761 °C) vale 84 kJ/mol.

No mesmo gráfico incluem-se os pontos representativos de três ensaios realizados a altas temperaturas com um peso inicial de depósito de aproximadamente 10 mg. De acordo com o que se afirmou anteriormente, as velocidades correspondentes devem ser praticamente iguais às obtidas com os depósitos de  $\approx 5$  mg, o que de facto acontece. As pequenas variações observadas podem ter origem nos diferentes procedimentos adoptados no que diz respeito ao pré-tratamento das folhas antes da deposição (ver secção 3.2). De qualquer maneira, a energia de activação calculada, 32 kJ/mol, é muito parecida com a determinada para as quantidades iniciais de carbono mais pequenas.

A gasificação dos depósitos a temperaturas elevadas conduz, como já se viu, à sua eliminação completa ao fim de tempos relativamente pequenos. A observação microscópica destas amostras evidencia a existência de uma estrutura de ferro por cima das superfícies, resultante da sinterização das cristallites previamente presentes na ponta dos filamentos de carbono (Fotografia 43). Esta imagem revela também a grande rugosidade superficial alcançada após a reacção.

Numa experiência realizada a  $P_{H_2}=1$  atm e  $T=912$  K, partindo de 10,1 mg de depósito, interrompeu-se a gasificação quando a conversão era de 65,3%. A Fotografia 44 mostra o carbono não removido, em particular os filamentos par-

Tabela 3.19 - Gasificação com hidrogênio  $R$  dos depósitos de carbono formados em folhas de ferro - condições experimentais e resultados

Ensaio GAFEHI	$A_{Fe}$ ( $cm^2$ )	T ( $^{\circ}C$ )	$P_{H_2}$ (atm)	$W_{C_0}$ (mg)	Velocidade* de gasificação (mg/min)	Objectivo <sup>§</sup> da experiência
87	3,94	772	0,5	10,05	0,0600	E, C
88	3,90	834	0,5	10,0	0,0767	E
89	3,83	894	0,5	10,0	0,0875	E
90	3,95	773	0,5	5,85	0,0643	C
92	3,93	773	0,5	3,8	0,0633	C
98	3,99	771	0,5	5,0	0,0684	E, C
103	3,99	720	0,5	5,0	0,0406	E
104	3,99	729	0,5	5,0	0,0456	E
106	3,99	770	0,5	5,0	0,0648	E, C
107	3,92	804	0,5	5,1	0,0821	E
108	3,86	748	0,5	5,0	0,0596	E
109	4,00	699	0,5	5,0	0,0361	E
110	4,01	863	0,5	5,1	0,0925	E
111	3,95	894	0,5	5,0	0,106	E

\* Os valores tabelados referem-se ao período de velocidade constante

§ Os ensaios foram executados para a determinação de:

E-energia de activação

C-efeito da quantidade inicial de depósito

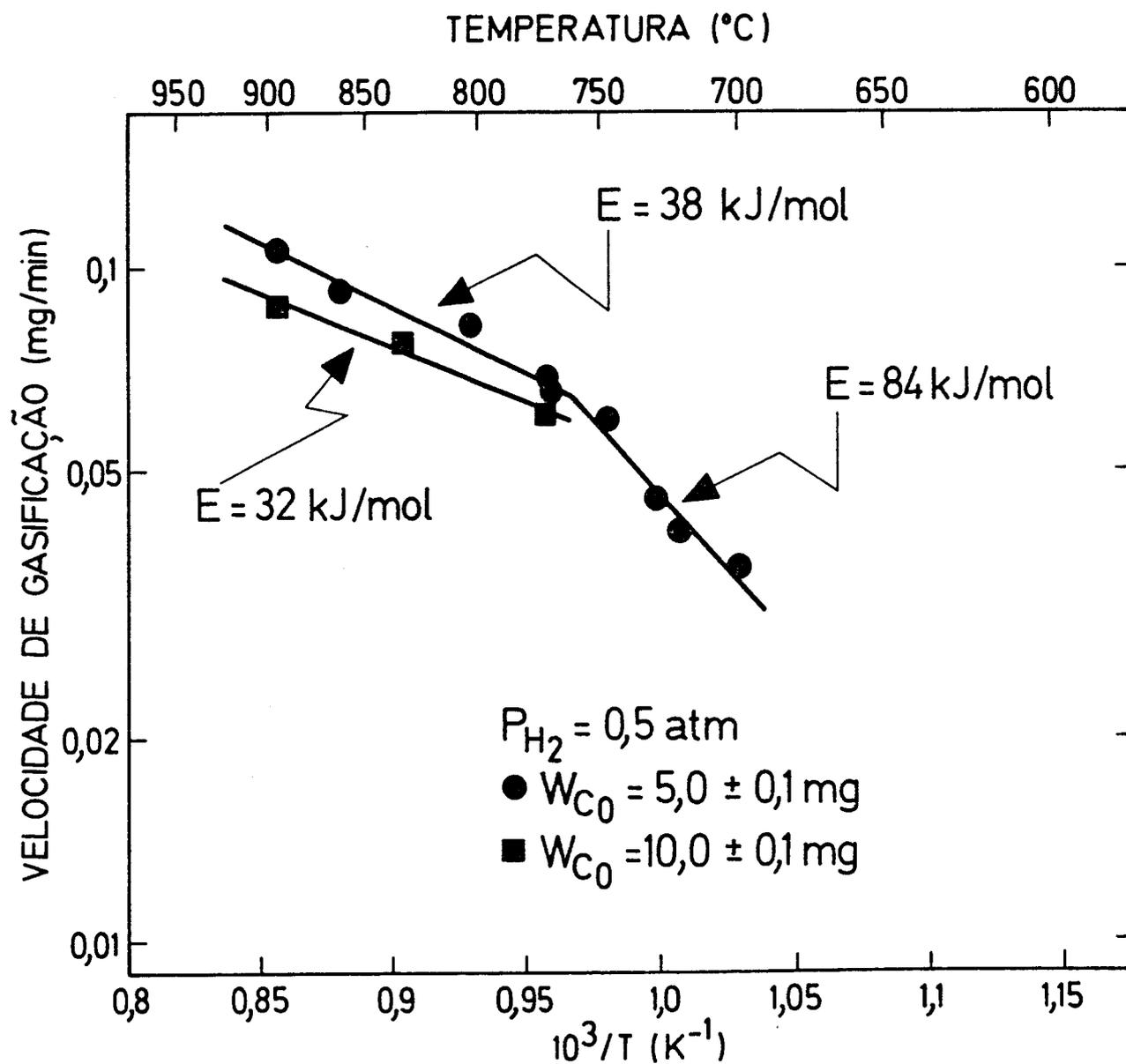
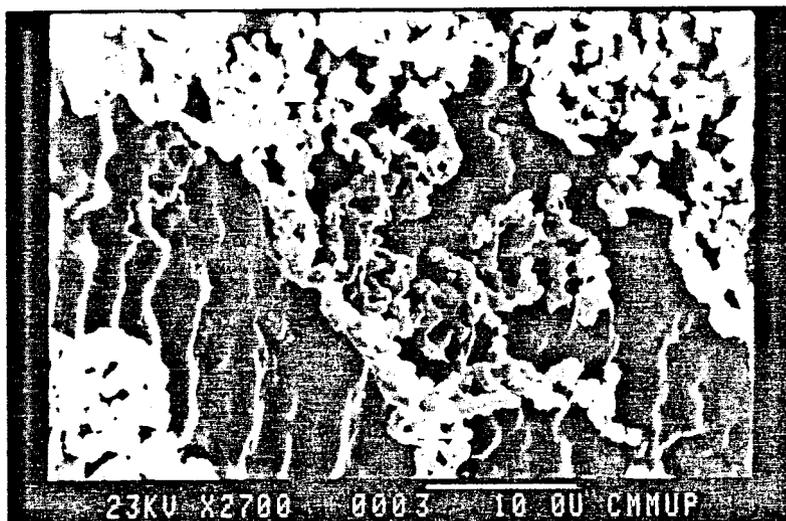
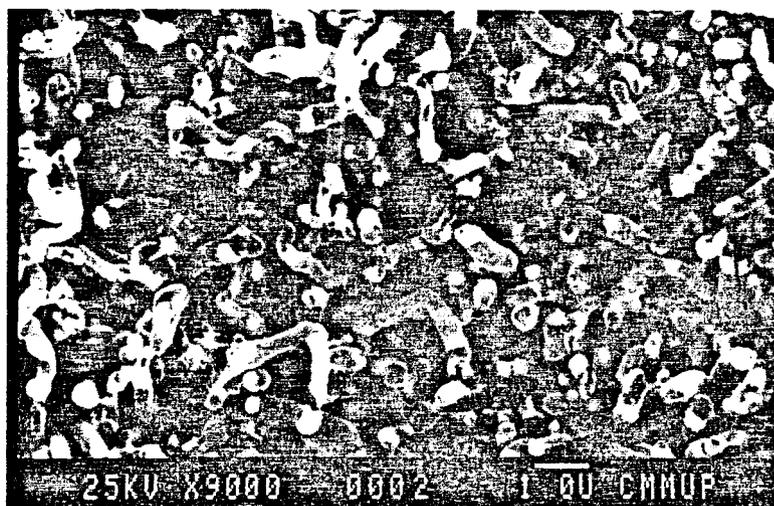


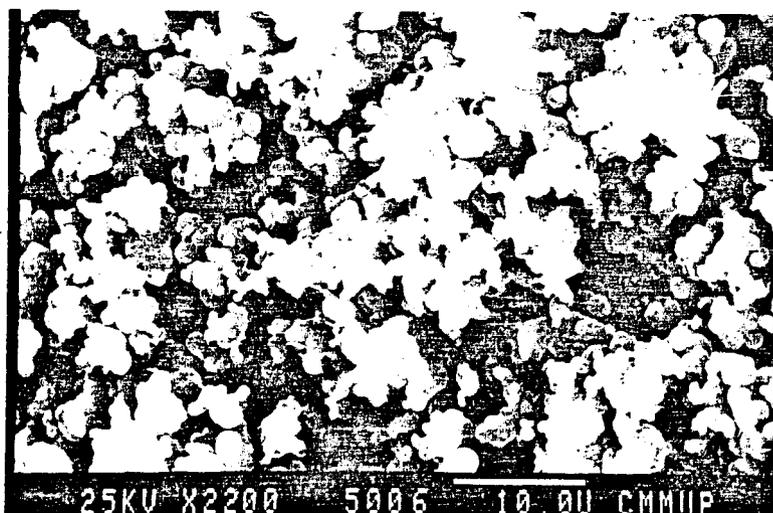
Figura 3.69 - Representação do tipo Arrhenius das velocidades de gasificação com  $H_2$  R do carbono depositado em folhas de ferro no período em que são constantes



Fotografia 43 - Aspecto da folha de ferro após gasificação completa com hidrogênio a alta temperatura



Fotografia 44 - Carbono filamental parcialmente convertido pelo hidrogênio em folha de ferro



Fotografia 45 - Morfologia do carbono pirolítico formado a partir de propileno

cialmente convertidos. Estes aparentam grande *transparência* na zona superior e, além disso, as partículas de ferro associadas a cada um deles (pontos claros) parecem estar situadas no limite daquela zona e não na extremidade.

### 3.6 - DEPOSIÇÃO E GASIFICAÇÃO DE CARBONO PIROLÍTICO NUMA LIGA DE Fe-Cr-Ni

Estudou-se de modo sucinto a pressão atmosférica e a temperaturas elevadas a deposição de carbono numa liga de Fe-Cr-Ni cujas principais características já foram apresentadas na secção 2.2.2. A composição molar da mistura gasosa alimentada foi mantida constante, correspondendo a 20% de  $C_3H_6$  e 80% de  $N_2$ . Antes da admissão do reagente carbonado, as folhas foram tratadas durante aproximadamente 1 hora com hidrogênio a temperatura de deposição.

A Figura 3.70 representa uma curva de deposição típica. Vê-se claramente que as velocidades de coqueificação diminuem desde um valor inicial até outro praticamente constante atingido ao fim de cerca de 15 min e que é, nesta experiência, aproximadamente 1,6 vezes menor.

Na Tabela 3.20 mostram-se as velocidades calculadas nesta última zona para os quatro ensaios executados.

Tabela 3.20 - Velocidades de deposição de carbono pirolítico em folhas da liga de Fe-Cr-Ni ( $P_{C_3H_6} = 0,2$  atm)

Ensaio	Área geométrica (cm <sup>2</sup> )	T (°C)	Velocidade de deposição (µg min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )
DECP/1	5,47	842	22,8
DECP/2	5,26	865	42,8
DECP/3	5,26	823	10,7
DECP/4	5,26	831	14,8

Aquele comportamento cinético é interpretado em termos da formação de algum carbono catalítico nos instantes iniciais, o que não é de estranhar visto que tanto o níquel como o ferro entram na composição da liga metálica. Efetivamente, em microscopia eletrônica, foram detectados filamentos de carbono.

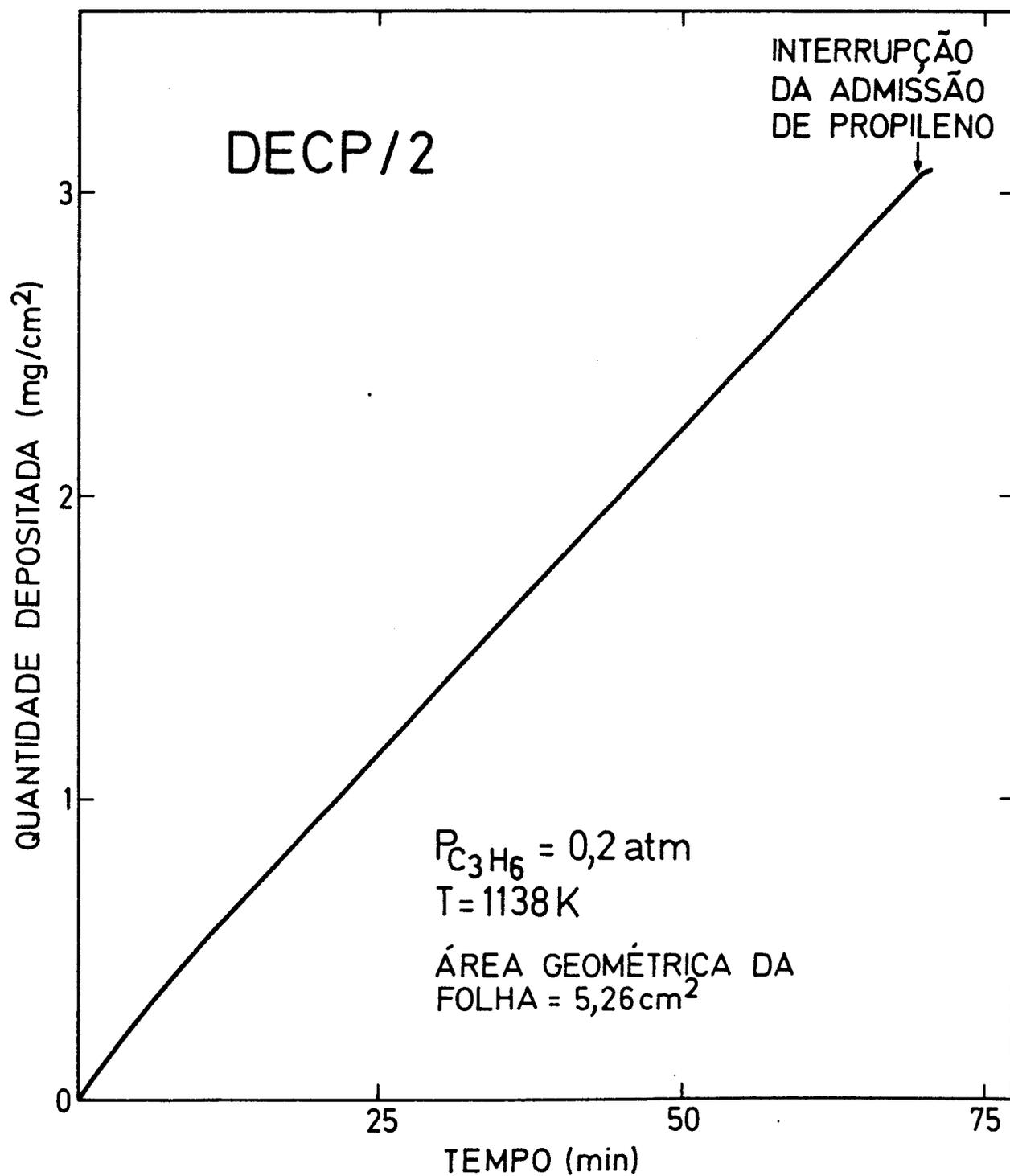


Figura 3.70 - Curva de deposição em folha pré-reduzida da liga de Fe-Cr-Ni na presença de propileno (ensaio DECP/2)

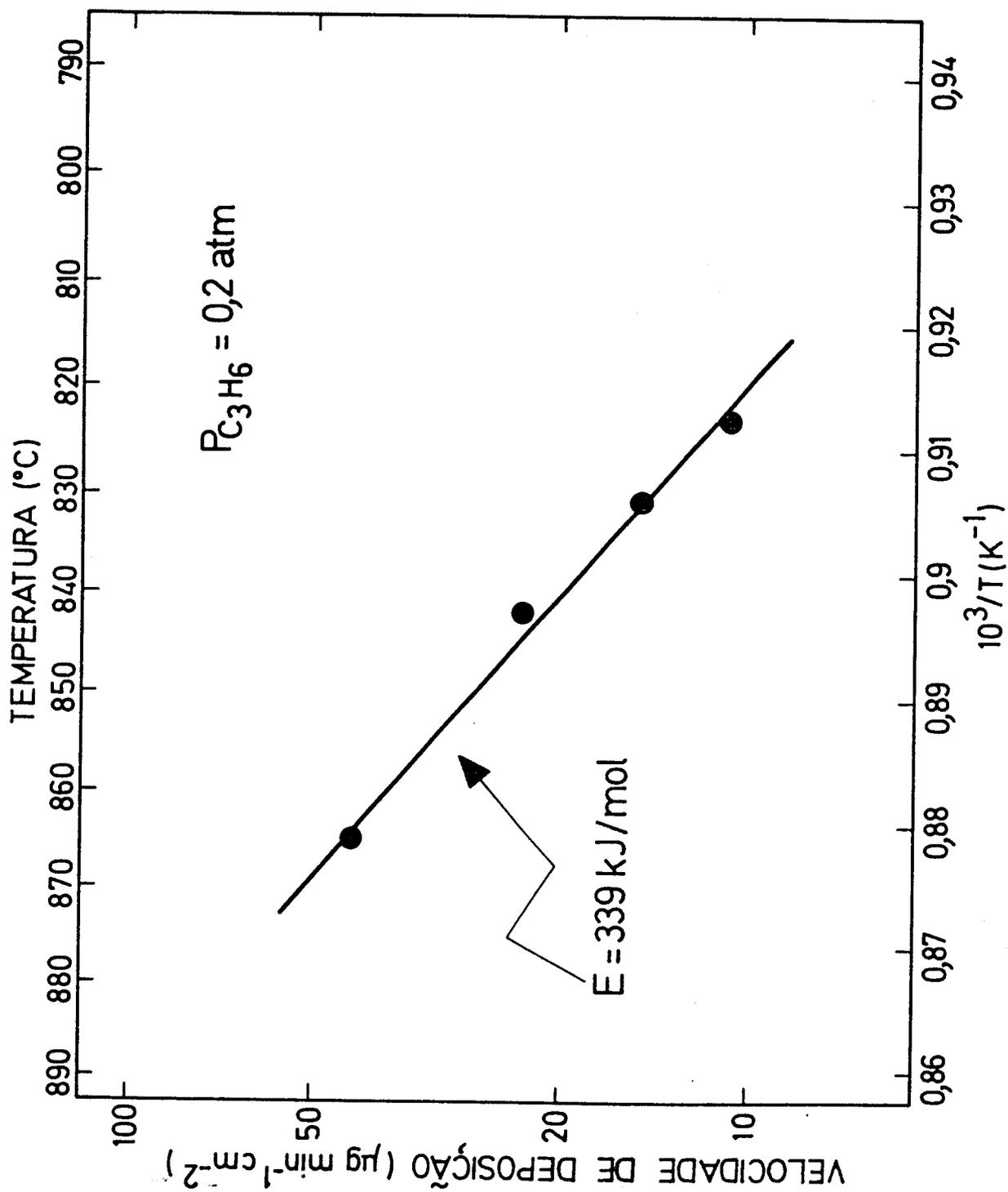


Figura 3.71 - Dependência em relação à temperatura das velocidades de deposição de carbono pirolítico a partir do propileno em folhas da liga de Fe-Cr-Ni

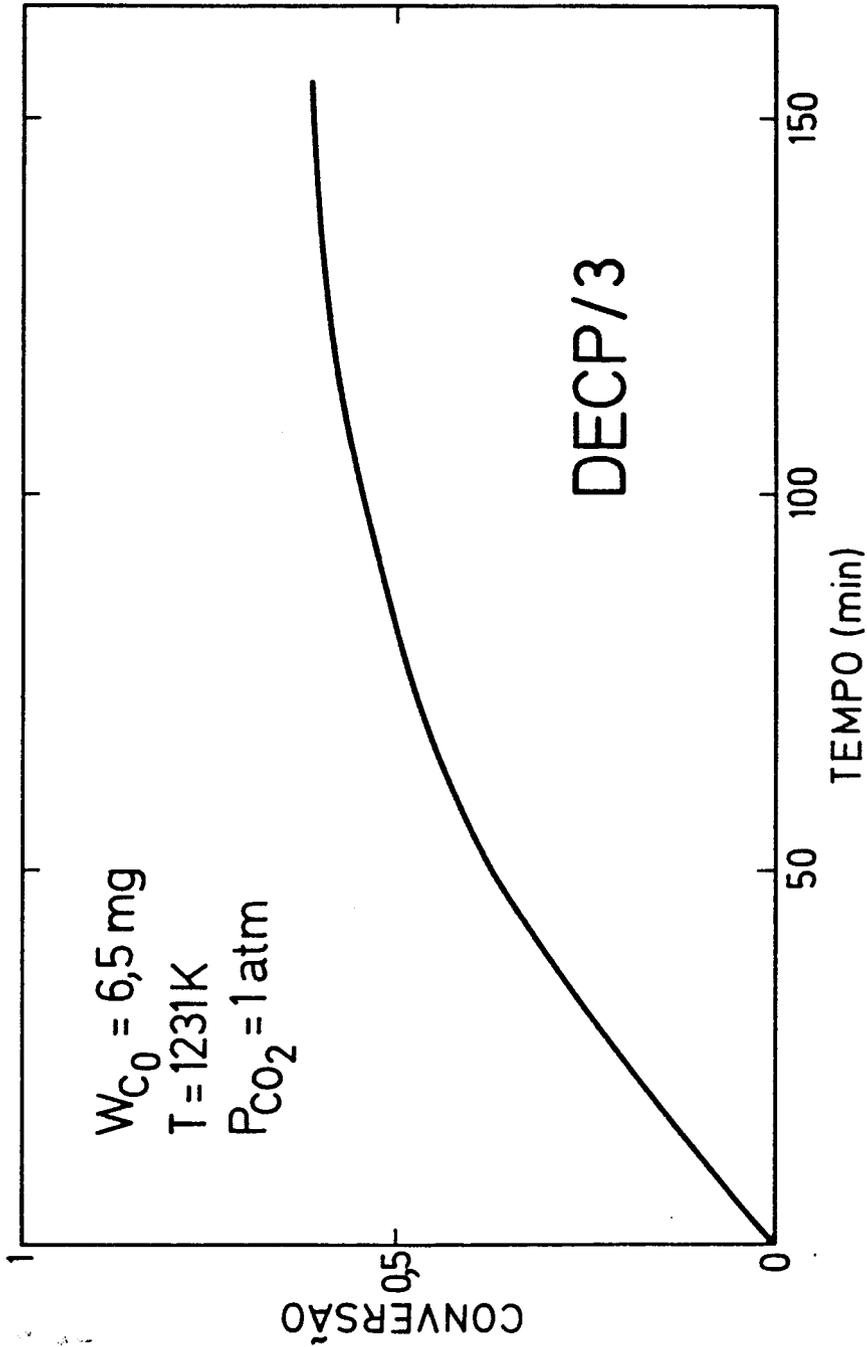


Figura 3.72 - Curva de gasificação com  $CO_2$  do carbono depositado em folha da liga de Fe-Cr-Ni (ensaio DEC/P/3)

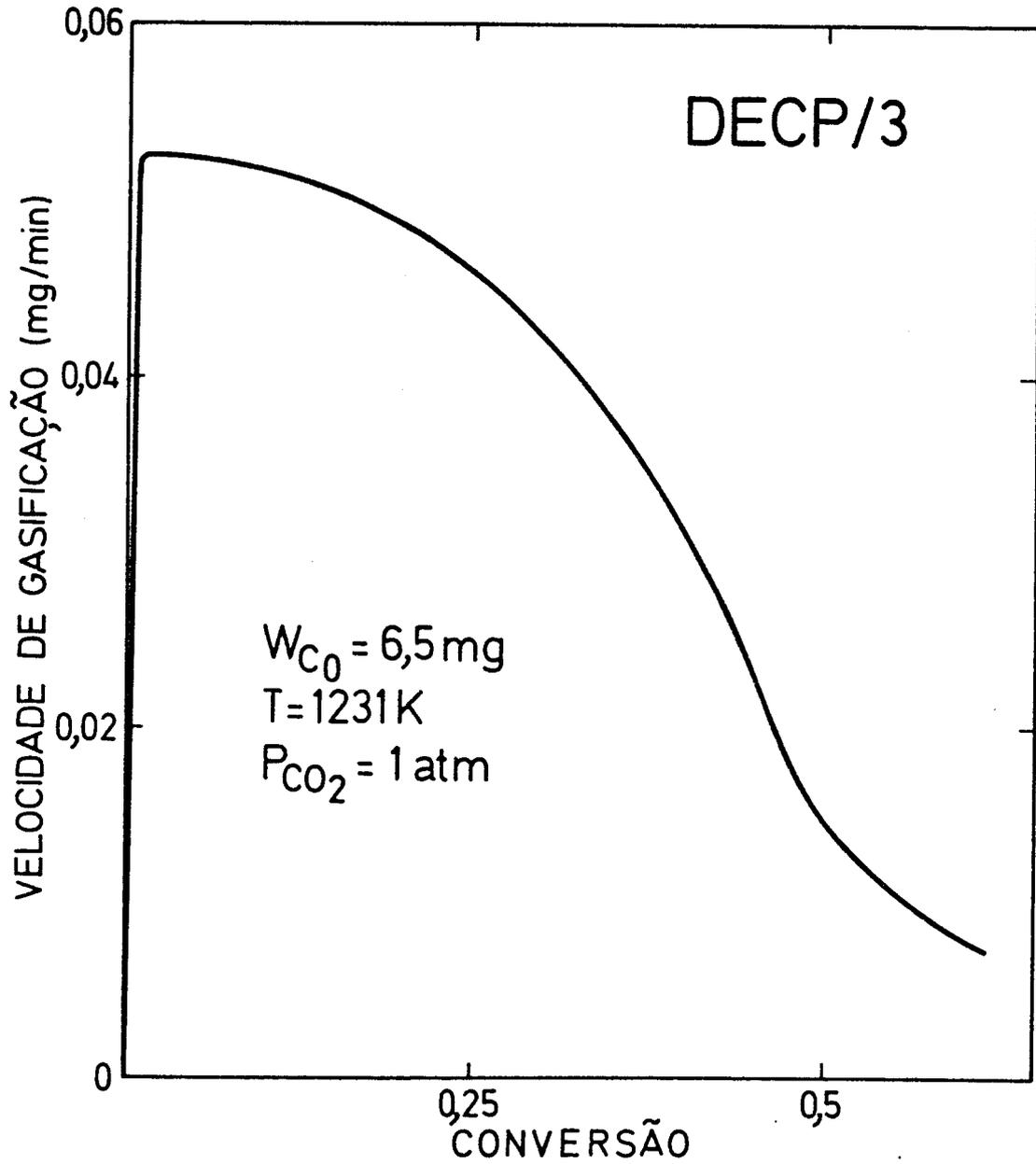


Figura 3.73 - Velocidade de gasificação com  $CO_2$  do carbono depositado em folha da liga de Fe-Cr-Ni em função da conversão (ensaio DECP/3)

Quando toda a superfície fica coberta, a influência daqueles metais deixa de se fazer sentir e o depósito cresce a velocidade constante à custa de precursores formados na fase gasosa.

O carbono pirolítico resultante tem uma aparência globular (Fotografia 45).

Não sendo a sua formação catalisada, ele pode desenvolver-se sobre qualquer superfície em contacto com o gás. É o que acontece às paredes do reactor associado à microbalança.

As velocidades de deposição correspondentes ao carbono pirolítico (portanto medidas após a estabilização atrás referida) estão representadas num gráfico do tipo Arrhenius (Figura 3.71), tendo-se obtido uma energia de activação bastante alta, 339 kJ/mol, e que concorda com o facto do processo não ser catalítico.

Devido ao modo como se desenvolvem estes depósitos, não é de esperar que a sua gasificação seja catalisada, pelo que a respectiva reactividade é muito pequena comparada com a do carbono filamentar.

Assim, a reacção com  $\text{CO}_2$  não diluído apenas se dá a velocidades significativas bem acima dos 900 °C. Na Figura 3.72 apresenta-se a curva de gasificação determinada experimentalmente a 1231 K (958 °C). A velocidade parece ser máxima no início baixando depois gradualmente (Figura 3.73), de tal forma que a remoção total do carbono é extremamente difícil. O referido máximo é neste caso 0,0526 mg/min, valor inferior em mais do que três ordens de grandeza às velocidades estimadas para a gasificação de carbono filamentar em níquel e ferro em condições semelhantes.

*As teorias são cinzentas  
mas as folhas são sempre verdes*

Goethe

#### 4 - DISCUSSÃO

No capítulo anterior descreveram-se os resultados experimentais alcançados na deposição e gasificação de carbono em superfícies metálicas (níquel, ferro e liga de Fe-Cr-Ni). Tentar-se-á agora compará-los, interpretá-los e discutí-los à luz dos mecanismos aceites para os referidos processos, cuja revisão se fez no primeiro capítulo desta tese.

##### 4.1 - FORMAÇÃO DE CARBONO CATALÍTICO EM FOLHAS DE NÍQUEL E DE FERRO

As temperaturas a que foram realizados os ensaios de deposição em níquel e ferro ( $\approx 500^{\circ}\text{C}$  e  $\approx 560^{\circ}\text{C}$ , respectivamente), é de prever que o carbono que se desenvolve sobre as folhas seja exclusivamente de origem catalítica. Na realidade, a formação de carbono na fase gasosa a partir de misturas  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{H}_2$  nas proporções usadas durante esta investigação só começa a ser importante para valores superiores a cerca de  $650^{\circ}\text{C}$  (215,255).

Como se verificou por microscopia electrónica, o carbono filamentar é o tipo predominante existente nos depósitos obtidos. Os filamentos têm uma forma

semelhante nos dois metais, embora sejam bastante mais grossos no ferro (diâmetros pelo menos aproximadamente cinco vezes maiores) de acordo com as dimensões relativas das cristalites metálicas a eles associadas.

O aparecimento de carbono filamentar no níquel e no ferro relaciona-se com a capacidade que estes metais têm de dissolver quantidades significativas de carbono (40), além de promoverem eficientemente a desidrogenação dos hidrocarbonetos (113).

Efectivamente, estas são etapas essenciais do mecanismo geralmente aceite para a formação daquele tipo particular de carbono que, eventualmente com algumas variações de pormenor segundo alguns autores, envolve (215):

- 1 - Adsorção dos gases carbonados à superfície do metal;
- 2 - Produção de átomos de carbono quimisorvidos,  $C_\alpha$ , por reacções de desidrogenação e hidrogenólise;
- 3 - Dissolução e difusão desses átomos através do metal e precipitação do carbono em locais favoráveis, como por exemplo as fronteiras de grão;
- 4 - Remoção consecutiva de pequenas partículas metálicas que são depois transportadas na ponta dos filamentos em crescimento devido à precipitação contínua de carbono na sua parte posterior, pelo menos enquanto a sua superfície permanecer acessível aos gases, isto é, desde que não sofram encapsulação.

As observações experimentais irão ser interpretadas com base neste mecanismo.

#### 4.1.1 - Comportamento cinético

De um modo genérico, pode afirmar-se que a evolução das curvas de deposição é muito semelhante nos dois metais, notando-se sempre um período inicial de aceleração conducente a uma velocidade máxima, que permanece constante durante algum tempo apenas no níquel e quando o processo é levado a efeito na presença de  $H_2$  Industrial. Passado esse máximo (correspondente a quantidades de material depositado bastante menores no ferro), as velocidades diminuem e parecem tender para um valor limite, atingido também para depósitos menores no ferro do que no níquel.

O período aceleratório relaciona-se certamente com a fragmentação progressiva das superfícies metálicas e o conseqüente aumento no tempo do número de cristalites aptas a contribuir para a formação de filamentos de carbono (418).

Se a fragmentação ocorrer instantaneamente ou se as referidas cristallites metálicas estiverem já perfeitamente individualizadas antes da admissão dos reagentes, como pode acontecer por exemplo em catalisadores suportados, o seu número por unidade de área,  $N$ , permanece constante durante a deposição:

$$N = N_0$$

Por outro lado, considerando o mecanismo de desenvolvimento do carbono filamentar descrito atrás, a respectiva velocidade de formação em termos de aumento de peso por unidade de tempo e unidade de área geométrica da folha será proporcional ao número de cristallites existentes, ou seja:

$$\frac{d w_C}{dt} = k_1 N$$

em que  $k_1$  dependerá de vários factores entre os quais a temperatura e a natureza do metal.

Portanto, em qualquer uma daquelas hipóteses:

$$w_C = k_1 N_0 t$$

isto é, o depósito aumentará proporcionalmente ao tempo, o que poderá na realidade ocorrer (248) desde que estejam ausentes quaisquer problemas de desactivação, nomeadamente provocados pelo aparecimento de carbono encapsulante.

No caso das folhas metálicas, pensa-se que é o fenómeno de dissolução e precipitação de carbono à superfície que origina o arranque das pequenas partículas que constituem os núcleos de crescimento filamentar. Ora, este processo não é normalmente instantâneo e  $N$  é uma função do tempo. Admitamos que:

$$N = k_2 t^\alpha$$

em que  $\alpha$  é necessariamente positivo.

Então:

$$\frac{d w_C}{dt} = k_1 k_2 t^\alpha$$

Integrando, obtem-se:

$$w_c = \frac{k_1 k_2}{\alpha+1} t^{\alpha+1}$$

Infelizmente s̄o foi possıvel ajustar a esta equaçaõ as curvas de deposiçaõ experimentais no perıodo de aceleraçaõ obtidas em folhas de nıquel, uma vez que no ferro esse perıodo inicial ẽ muito curto e correspondente a quantidades depositadas extremamente pequenas, impossıveis de determinar com suficiente precisã a partir dos registos, nas gamas da microbalança utilizadas.

No primeiro daqueles metais e para os instantes iniciais da deposiçaõ calcularam-se expoentes  $(\alpha+1) \approx 2$  (ver Figuras 3.5, 3.6, 3.7 e 3.12), o que quer dizer que o processo de produçaõ de cristalites se dã a velocidade constante:

$$\frac{dN}{dt} = k_2$$

situaçaõ que parece fisicamente bastante razoãvel.

Observou-se ainda que ao fim de algum tempo o expoente diminuia gradualmente tendendo para a unidade, o que significa um abaixamento do ritmo de formaçaõ das partıculas metãlicas. Se o seu nũmero atinge um limite ẽ de esperar que a deposiçaõ comece a dar-se a velocidade constante (excepto se houver desactivaçaõ) e, nessas condiçaões, termina o perıodo aceleratõrio.

Como se referiu anteriormente, a velocidade mãxima mantem-se constante durante um tempo relativamente grande apenas na deposiçaõ em folhas de nıquel na presença de misturas de propileno e hidrogẽnio Industrial (ver Figura 3.4). No ferro, em todas as circunstãncias, e no nıquel quando se executa a reacçaõ com hidrogẽnio *R* (mais puro), nunca se detectaram esses perıodos. Isto resulta provavelmente da formaçaõ de carbono encapsulante sobre as cristalites existentes no topo dos filamentos, bloqueando centros activos e impedindo em parte a adsorçaõ do hidrocarboneto e a formaçaõ de ãtomos de carbono quimisorvidos.

A zona de velocidade constante observada na deposiçaõ em nıquel na presença de H<sub>2</sub> Industrial pode ficar a dever-se ã remoçaõ dos precursores daquele tipo de carbono por acçaõ do oxigẽnio existente como impureza ou do vapor de ãgua produzido por combinaçaõ com o hidrogẽnio (e ẽ sabido como ambos são agentes gasificantes muito fortes).

Assim, os perıodos de velocidade constante estariam associados ao desenvolvimento do carbono filamentar, livre de desactivaçaõ, apõs a formaçaõ do nũmero mãximo de nũcleos de crescimento e a diminuiçaõ das velocidades a partir de certa altura seria consequẽncia da perda de ãrea activa devida ã formaçaõ de carbono encapsulante. Contudo, não parece crıvel que este ũltimo processo s̄o se

inicie ao fim de algum tempo e, antes pelo contrário, deve começar a ocorrer logo desde os instantes iniciais. Portanto, é provavelmente mais correcto dizer que as velocidades máximas são atingidas quando a área desactivada é compensada exactamente pelo aparecimento de novos fragmentos metálicos aptos a desenvolverem filamentos de carbono. Consequentemente e em rigor, o número limite de cristais metálicos nos depósitos obtidos não é proporcional à quantidade de carbono depositada no ponto máximo de velocidade, mas sim a um valor certamente superior.

Em todos os ensaios realizados quer no níquel quer no ferro há desactivação, facto evidenciado pela diminuição das velocidades de formação de carbono a partir de determinado momento (ver Figuras 3.2, 3.4, 3.15, 3.16, 3.17, 3.21 e 3.22), observando-se no entanto uma propensão para a estabilização quando os depósitos são relativamente espessos (maiores no níquel do que no ferro). Obviamente, isto sugere que o desenvolvimento de carbono encapsulante tende a terminar.

Refira-se que Cooper e Trimm (241) obtiveram uma evolução semelhante das velocidades de formação de carbono catalítico em folhas de ferro a partir de propileno quando fizeram pré-redução daquelas a baixas temperaturas ou quando as utilizaram sem qualquer pré-tratamento. Pelo contrário, sempre que reduziram as folhas a temperaturas maiores do que  $600^{\circ}\text{C}$ , afirmam ter determinado velocidades de deposição constantes logo após a aceleração inicial, desde que a temperatura de deposição não fosse superior a cerca de  $600^{\circ}\text{C}$  (219,241). Ora, a observação das curvas de deposição apresentadas nestas referências permite concluir que isso pode ser verdade a aproximadamente  $500^{\circ}\text{C}$  mas não a  $570^{\circ}\text{C}$ , temperatura praticamente igual à do presente trabalho e à qual se vê o mesmo comportamento geral aqui encontrado.

Quanto à deposição em níquel a partir de acetileno e olefinas (entre as quais o propileno), vários autores aludem à existência de zonas muito extensas de velocidade de crescimento de carbono constante, alcançadas depois de um tempo de reacção relativamente curto (139,215,217,218,253,261). Na actual investigação este comportamento só foi encontrado nos ensaios de formação de carbono na presença de  $\text{H}_2$  Industrial (ver secção 3.1.1) e, em média, apenas até um pouco acima de  $5 \text{ mg/cm}^2$  depositados. Sendo assim, é de admitir que aquelas observações resultam da utilização nas respectivas experiências de gases (particularmente o hidrogénio e o azoto) menos puros, contendo oxigénio e/ou vapor de água em quantidades suficientes para evitar a desactivação por encapsulação do metal.

O níquel é um catalisador muito mais activo do que o ferro para a formação de carbono como se comprova na Figura 4.1. As curvas de velocidade apresentadas correspondem a valores médios dos ensaios efectuados após correcção para

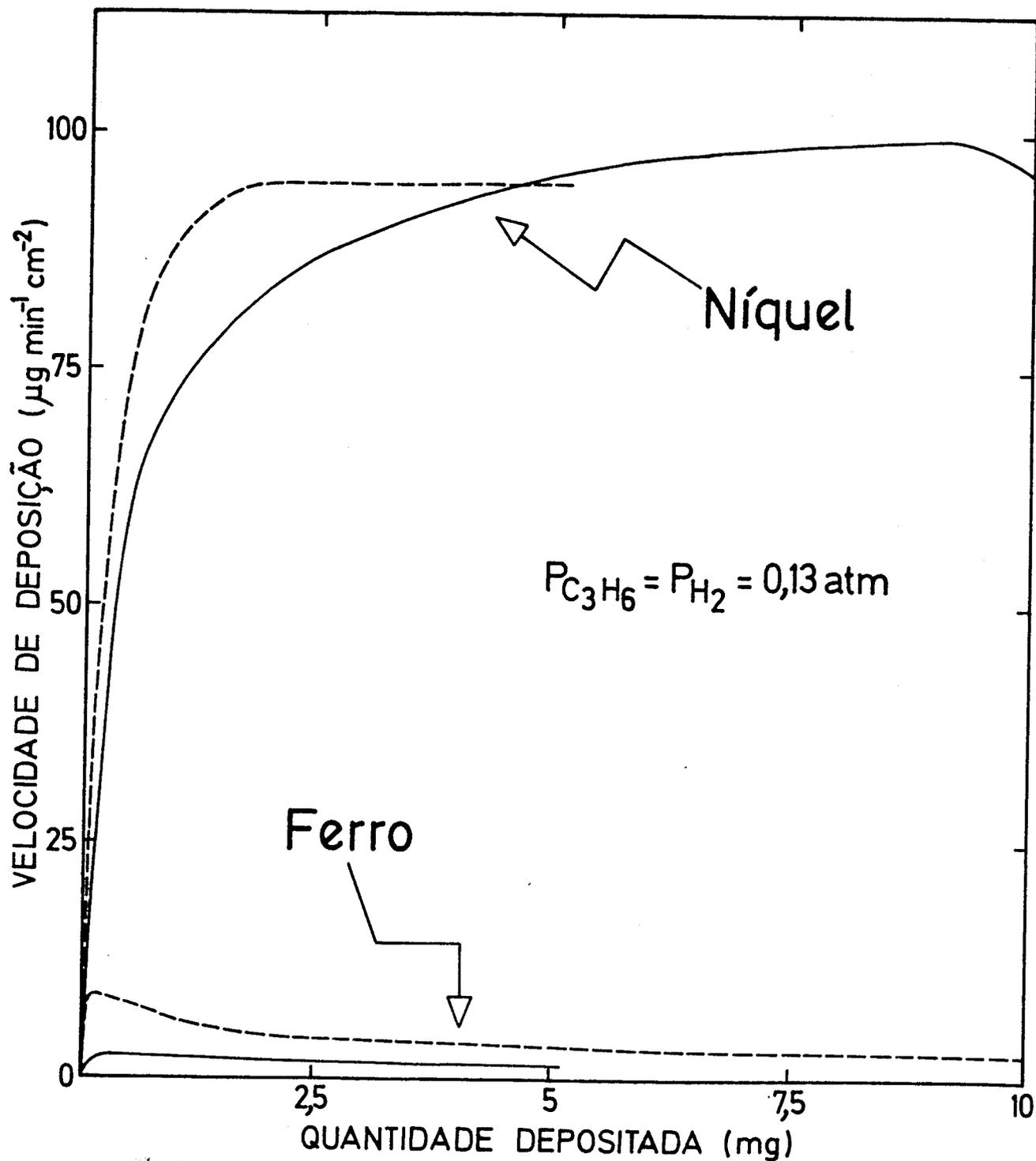


Figura 4.1 - Comparação entre as velocidades de deposição a 768 K em folhas de níquel e de ferro a partir de misturas propileno/hidrogênio (—  $\text{H}_2$  R sem pré-tratamento; ----  $\text{H}_2$  Industrial com pré-tratamento neste gás)

a temperatura de 768 K (495°C) usando as energias de activação publicadas na literatura para o processo, na gama de temperaturas de interesse: 138 kJ/mol para o níquel (248) e 153 kJ/mol para o ferro (219).

Saliente-se que em qualquer dos casos foi considerada como etapa controlante a difusão do carbono através do metal (139,215,219) e, portanto, a desigualdade das velocidades poderia ser atribuída aos diferentes tamanhos das cristalites nos dois casos (diferentes percursos de difusão). Na realidade, verificou-se no microscópio electrónico que os seus diâmetros no níquel variavam entre 0,05 e 0,1  $\mu\text{m}$  e no ferro eram de aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$  em média (ver secções 3.1.3 e 3.2.2). Contudo, a razão das velocidades encontradas (da ordem de 50 quando a deposição é feita em presença de  $\text{H}_2$  R sem pré-tratamento das folhas) é bem superior à razão das referidas dimensões das partículas metálicas, sendo de concluir que a causa principal das dissemelhanças observadas não deve ter origem naquele facto, mas sim nas diferentes actividades intrínsecas dos dois metais.

É conveniente esclarecer que, embora as velocidades lineares de crescimento dos filamentos de carbono sejam tanto menores quanto maiores forem as cristalites, as velocidades mássicas podem variar de forma contrária, como se prova com um cálculo simples.

De acordo com alguns gráficos apresentados por Baker e colaboradores (14,173,242), a velocidade linear varia com o diâmetro das partículas segundo uma recta:

$$r_{\ell} = A - B d$$

em que A e B são constantes dependentes do sistema metal/gás carbonado e da temperatura.

Admitindo que os filamentos são cilíndricos com um diâmetro igual ao das cristalites, a velocidade em termos de aumento de peso por unidade de tempo será:

$$r_m = \frac{\pi}{4} \rho_C d^2 r_{\ell} = \frac{\pi}{4} \rho_C d^2 (A - B d)$$

onde  $\rho_C$  representa a massa específica do carbono.

O estudo da função mostra que ela tem um máximo para  $d = \frac{2}{3} \frac{A}{B}$  (Figura 4.2).

Para tamanhos superiores a velocidade mássica diminui quando o diâmetro das cristalites aumenta, mas para grandezas inferiores sucede o contrário.

Alternativamente, se a difusão do carbono no metal é o passo controlante da velocidade, é teoricamente mais razoável supor que as velocidades lineares de crescimento sejam inversamente proporcionais ao tamanho das partículas ( $r_l = K/d$ ) e é isto que Baker afirma (242), embora não corresponda ao que mostra nos gráficos representados nas referências atrás citadas, provavelmente em consequência da gama de dimensões relativamente estreita considerada. Nesta hipótese:

$$r_m = \frac{\pi}{4} \rho_C K d$$

e a velocidade mássica aumentaria sempre com o diâmetro das cristalites.

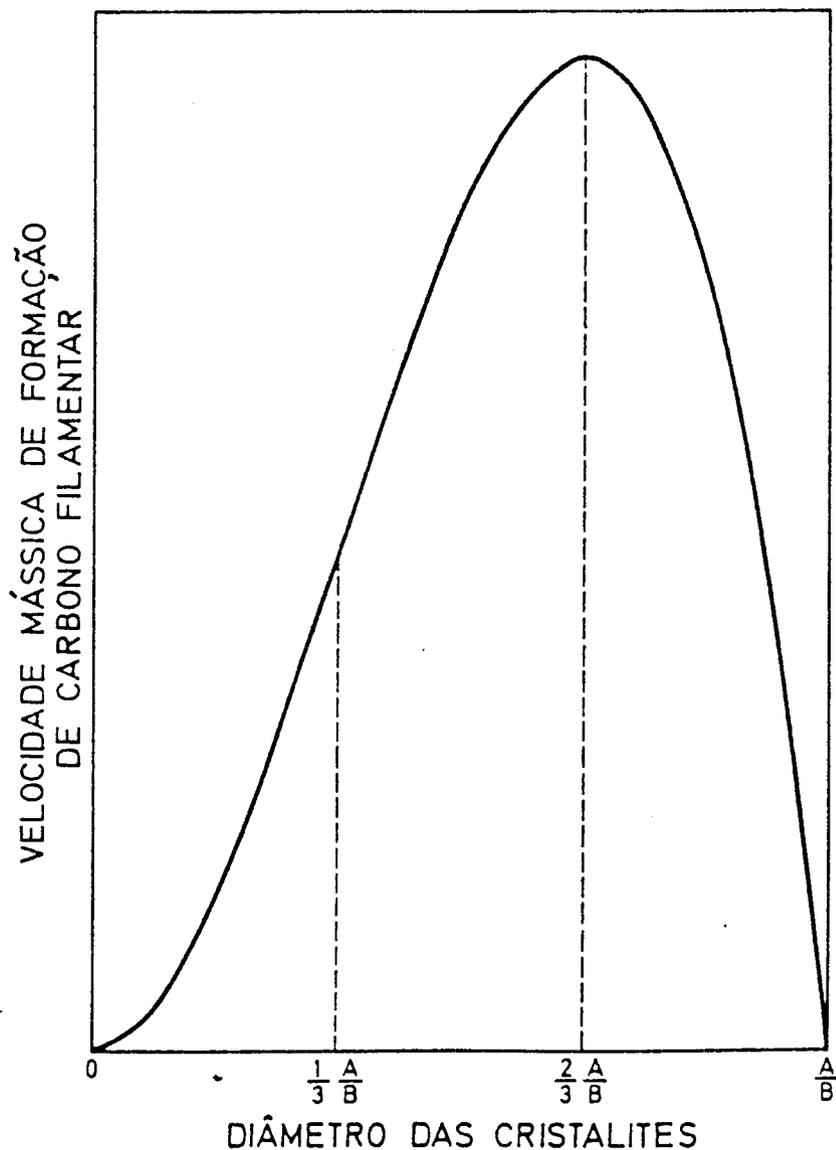


Figura 4.2 - Dependência teórica entre a velocidade de formação de filamentos de carbono (expressa pelo aumento de peso por unidade de tempo) e o tamanho das cristalites associadas

Diga-se ainda que Lobo (214) determinou que a relação entre as velocidades de formação de carbono em folhas de níquel e de ferro a 550°C e a partir de misturas cis-2-buteno/hidrogênio era também de 50.

Por outro lado, os períodos de aceleração muito mais curtos no ferro reflectem possivelmente a maior dificuldade em conseguir a fragmentação das superfícies daquele metal e/ou a sua grande susceptibilidade para sofrer desactivação.

Como se viu, em consequência do mecanismo de crescimento do carbono, pequenas partículas metálicas são arrancadas das folhas e transportadas no topo dos filamentos. Assim, a concentração dos metais nos depósitos é relativamente elevada e deve ser possível conseguir deposição sobre esse material separado do respectivo substrato. Isto foi verificado no caso do níquel (secção 3.1.4).

Neste tipo de experiências não é de esperar que existam períodos de aceleração, a não ser que algumas das cristalites disseminadas no depósito se fragmentem em entidades mais pequenas. Não obstante, foram observados períodos iniciais de aumento de velocidade (ver Figura 3.9), embora muito curtos (cerca de 4 min). Uma causa provável para este comportamento poderá ser a variação transitória no princípio dos ensaios das concentrações dos gases reagentes ao nível das amostras, que estavam contidas num cesto de sílica aberto apenas na parte superior.

Admitindo que a velocidade máxima encontrada em DENI/9 (97,5 µg/min) corresponde à formação de filamentos de carbono sobre toda a área de níquel inicialmente acessível aos gases, é possível calculá-la aproximadamente apelando a informações cinéticas obtidas por Figueiredo (139).

Este determinou, na ausência de limitações difusionais externas, uma velocidade de deposição constante de 2 mg/min sobre 30 mg de um catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 0,4 m<sup>2</sup>/g de área metálica e em condições muito parecidas com as aqui utilizadas (P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 0,132 atm e T = 500°C). Além disso, o diâmetro das cristalites é da mesma ordem de grandeza das existentes nos depósitos formados sobre as folhas.

Exprimindo a referida velocidade por unidade de área metálica, obtem-se:

$$\frac{2 \times 10^3}{0,03 \times 0,4 \times 10^4} = 16,7 \text{ } \mu\text{g min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

Então, a área activa de níquel no material carbonado utilizado no ensaio DENI/9 (W<sub>C<sub>0</sub></sub> = 7,5 mg) será de:

$$\frac{97,5}{16,7 \times 7,5 \times 10^{-3}} = 778 \text{ cm}^2/\text{g}$$

Por outro lado, verificou-se experimentalmente por análise química que a percentagem em peso de níquel nos depósitos era em média de 1,6% (404). Considerando que as partículas são esféricas ( $S = 6V/d$ ) com um diâmetro médio de  $0,075 \mu\text{m}$  (ver secção 3.1.3) e com o conhecimento da massa específica do níquel ( $8,9 \text{ g/cm}^3$ ), pode-se calcular a área metálica total associada com aproximação razoável:

$$\frac{6 \times \frac{1,6 \times 10^{-2}}{8,9}}{0,075 \times 10^{-4}} = 1438 \text{ cm}^2/\text{g}$$

Portanto, de acordo com estes resultados, conclui-se que a percentagem de área activa é de  $\approx 54\%$  da total.

Refira-se que a concentração de níquel atrás apresentada pode pecar por excesso e, conseqüentemente, também a área total. De facto, Bernardo (261) constatou que ela diminuía com a extensão da deposição e obteve aproximadamente 1,2% em peso para quantidades depositadas próximas da formada no ensaio DENI/7, parte da qual serviu de substrato para a experiência em análise (DENI/9). No entanto, a explicação principal para a grande diferença entre as áreas determinadas reside sem dúvida na circunstância das partículas estarem desde início parcialmente cobertas com carbono encapsulante formado durante a deposição no ensaio DENI/7 e, neste sentido, é curioso verificar que a respectiva velocidade quando se interrompeu a admissão dos reagentes era cerca de 63% da máxima ( $78 \mu\text{g min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  comparado com  $123 \mu\text{g min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ), valor apenas ligeiramente superior à percentagem de área activa calculada. Finalmente, o arrefecimento que é necessário fazer antes de separar o depósito da folha-mãe pode ocasionar precipitação do carbono dissolvido no níquel (164,185) contribuindo também para a desactivação.

#### 4.1.2 - Efeito do hidrogénio na deposição

Vários investigadores têm observado que a presença de hidrogénio acelera a deposição de carbono filamental em folhas de níquel, além de reduzir ou até eliminar completamente os períodos de indução (48,215,247,248,269).

Pelo menos duas razões foram avançadas no sentido de interpretar este comportamento. Uma delas admite que o hidrogénio será necessário para participar nas reacções de hidrogenólise de espécies adsorvidas que conduzem à formação de átomos de carbono à superfície. Alternativamente, aquele gás reagirá com

os precursores das formas de carbono encapsulante mantendo o metal activo e permitindo a obtenção de velocidades elevadas. Para além disso, sabe-se que o hidrogénio facilita a fragmentação, promovendo o crescimento dos filamentos de carbono, como se viu na secção 1.5.2.2.

Este trabalho mostra que a introdução de hidrogénio na alimentação é também favorável ou mesmo essencial ao desenvolvimento de filamentos no caso do ferro.

Na sua ausência, as velocidades são muito pequenas e anulam-se completamente após a deposição de uma quantidade de carbono muito limitada (pouco superior a  $0,1 \text{ mg/cm}^2$ ). Grande parte desta corresponde a alguns filamentos de carbono de reduzidas dimensões (devido à rápida desactivação) observados no microscópio electrónico no rebordo das folhas, que são zonas de fácil fragmentação em consequência do processo de corte levado a efeito nas peças fornecidas pelo fabricante. A restante área estava coberta por um filme de carbono que, revestindo a superfície, impossibilita a formação de carbono filamentar.

Noutro tipo de experiências, o fluxo de hidrogénio foi interrompido durante a sua execução, tendo-se verificado que a deposição parava ao fim de algum tempo. A readmissão posterior daquele gás reiniciava o processo, mas a velocidade era cerca de 75% inferior (ver Figura 3.24), o que significa que 1/4 da área disponível se desactivou de modo irreversível por formação de carbono encapsulante não reactivo com o hidrogénio à temperatura em consideração ( $\approx 560^\circ\text{C}$ ).

Estes filmes de carbono que bloqueiam os centros activos do metal podem ser mais ou menos resistentes à hidrogenação. De acordo com a terminologia de McCarty et al. (185) podem-se citar o carbono  $\beta$  e o carbono  $\epsilon$ . Pensa-se que o primeiro resulta da migração à superfície e polimerização de espécies parcialmente desidrogenadas adsorvidas e é uma forma de carbono relativamente reactiva, como se viu na secção 1.5.2.1 (185). Por seu lado, o carbono  $\epsilon$  é muito pouco reactivo e, pelo menos no níquel, não é possível eliminá-lo com hidrogénio a temperaturas inferiores a cerca de 1000 K (185).

Assim, talvez seja correcto imaginar que, ao parar momentaneamente a admissão de hidrogénio, as espécies  $\text{C}_x\text{H}_y$  adsorvidas deixam de ter a possibilidade de sofrer hidrogenólise para produção de átomos de carbono à superfície e, pelo contrário, dão origem aos referidos tipos de carbono encapsulante e a velocidade de deposição anula-se ao fim de algum tempo. O facto da velocidade não atingir o valor inicial após a readmissão do gás deve-se a este não conseguir remover o carbono  $\epsilon$ , que constituirá aproximadamente 25% do total nas experiências efectuadas.

### 4.1.3 - Influência dos pré-tratamentos das superfícies

A estrutura das superfícies tem uma influência importante na formação de carbono, sobretudo nos instantes iniciais.

Isto é particularmente notório no caso das folhas de ferro, elemento que se pode oxidar ao ar durante o seu armazenamento. Quando se faz a redução em hidrogénio, as zonas anteriormente oxidadas apresentam saliências muito pronunciadas (ver Fotografia 12), sendo mais fácil a fragmentação nessas áreas de grande rugosidade. Daí a irreproduzibilidade de resultados observada, pois o grau de oxidação das várias amostras não é por certo o mesmo.

No ferro, o carbono forma-se inicialmente de preferência em zonas salientes e não nas fronteiras de grão (ver Fotografia 22). Então, qualquer pré-tratamento das folhas que conduza ao aumento daquelas será benéfico do ponto de vista do processo de deposição de carbono. Essa destruição das superfícies originais ocorre quando as amostras são sujeitas a uma temperatura de  $\approx 700^{\circ}\text{C}$  em presença de hidrogénio, sendo o efeito mais marcante quando este é menos puro ( $\text{H}_2$  Industrial). Para além disso, este procedimento provoca uma outra modificação estrutural ligada ao facto de se passarem a distinguir os limites de grão.

Consequentemente, obtiveram-se períodos de indução e de aceleração mais curtos do que quando se usaram as folhas originais. Isto reflecte a maior facilidade de produção de cristalites por fragmentação do ferro nas referidas áreas rugosas (266). Pela mesma razão, também as velocidades nos instantes iniciais são menores quando os espécimes não são pré-tratados com hidrogénio.

Não se pode deixar de referir que o hidrogénio tem ainda o papel óbvio de reduzir os óxidos superficiais eventualmente existentes e possivelmente com menor actividade intrínseca do que o ferro para a formação de carbono, mas as observações microscópicas realizadas permitem concluir que aquelas reacções são sobretudo importantes na medida em que conduzem ao aumento de rugosidade, como já foi salientado.

Em folhas de níquel, os filamentos de carbono crescem principalmente ao longo das fronteiras de grão (ver Fotografia 7). Estas já se encontram perfeitamente demarcadas nas folhas virgens (ver Fotografia 8) e não se observam transformações de estrutura após o tratamento com hidrogénio, pelo que não é de esperar que a *história* das amostras tenha uma influência significativa nas curvas de deposição, o que realmente se verificou nos ensaios executados.

Viu-se no capítulo precedente que a gasificação com hidrogénio do carbono filamentar levava à sinterização das partículas metálicas presentes no seio dos depósitos (umas com as outras ou com as superfícies). Este fenómeno aumenta

a rugosidade e a área metálica disponível para o subsequente crescimento de novos filamentos. Parece ser esta a explicação mais razoável para os resultados descritos na secção 3.1.5 que se referem à formação de carbono em níquel durante ensaios sucessivos de deposição e gasificação com  $H_2$  R sobre a mesma amostra e para os quais se observaram velocidades (expressas em termos da área geométrica da folha) progressivamente maiores e períodos de aceleração cada vez menos demorados, apesar de haver em certas zonas da superfície antes dos segundo e terceiro ciclos algum carbono proveniente dos ciclos anteriores, pouco reactivo e muito dificilmente gasificável com hidrogénio. Era de contar com aquelas verificações experimentais, pois a fragmentação é mais fácil em substratos com estruturas superficiais de menor polimento (266).

O mesmo tipo de razões pode ser invocado para interpretar as elevadas velocidades no início da deposição sobre ferro metálico com origem num tratamento prévio de oxidação com  $CO_2$  de uma folha seguida de redução (comparar a Figura 3.22 com a Figura 3.16).

Finalmente, resta dizer que os resultados encontrados para o desenvolvimento de carbono filamentar sobre  $FeO$  preparado por oxidação com  $CO_2$  de uma folha de ferro (ensaio DEOFEDC/1) estão inteiramente de acordo com as observações de Baker et al. (229), nomeadamente no que respeita às elevadas quantidades formadas em tempo relativamente curto. O uso da microbalança permitiu verificar que logo após a admissão da mistura propileno/hidrogénio o processo era muito mais lento do que quando realizado directamente sobre o metal. Contudo, a velocidade aumenta continuamente durante bastante tempo e só atinge o seu máximo para um depósito de 5 mg. As baixas velocidades iniciais fazem crer que o óxido tem pequena actividade catalítica, mas a atmosfera redutora presente no reactor vai-o transformando em ferro metálico com uma grande área superficial, fazendo com que as velocidades subam.

#### 4.2 - DEPOSIÇÃO DE CARBONO PIROLÍTICO

A altas temperaturas, os hidrocarbonetos sofrem transformações em fase gasosa via radicais livres que levam à formação de compostos com elevado peso molecular e grandes razões atômicas C/H, constituintes dos alcatrões e da fuligem (89).

Como se referiu em 1.4.1, o aparecimento de depósitos carbonados em superfícies inertes (carbono de superfície) tem origem na deposição directa de alcatrões e fuligem ou na adsorção de intermediários produzidos na fase gasosa, seguidas de processos de polimerização, desidrogenação e reorganização estrutural. O seu crescimento pode também ser consequência de reacções heterogêneas

entre os precursores gasosos e os núcleos de carbono já desenvolvidos sobre os substratos.

Seja como for, a formação deste tipo de coque não é catalisada e seria de esperar obter os mesmos resultados cinéticos independentemente da natureza e da estrutura das superfícies. No entanto, isto algumas vezes não acontece, pois estes factores podem influenciar decisivamente não só a composição da fase gasosa mas também a criação e o crescimento dos depósitos (37).

Além disso, como já se viu, metais como o níquel e o ferro catalisam a formação de carbono promovendo a adsorção dos hidrocarbonetos e as reacções de desidrogenação e hidrogenólise que a ele conduzem. Então, não é de admirar que se desenvolvam simultaneamente formas de carbono catalítico e pirolítico em materiais que contenham aqueles dois elementos. É o que sucede na liga de Fe-Cr-Ni utilizada neste trabalho, onde os depósitos contêm carbono filamentar. Contudo, em virtude da desactivação superficial provocada pelo carbono não catalítico, os filamentos terminam mais ou menos rapidamente o seu crescimento. Este facto justifica a diminuição gradual de velocidade de coqueificação encontrada nas experiências efectuadas, até se chegar a um valor constante (ver Figura 3.70) que corresponderá à formação exclusiva de carbono pirolítico.

A energia de activação deste processo foi determinada na gama de temperaturas de 823 a 865°C tendo-se obtido 339 kJ/mol. Este valor tão elevado é bem uma indicação da sua natureza não catalítica.

Recentemente, Jackson et al. (419) investigaram a deposição em vários substratos a partir de misturas de hidrogénio, propileno e vapor de água (razão molar de 3 : 1 : 4) e, a temperaturas elevadas, calcularam as energias de activação apresentadas na Tabela 4.1.

Atendendo aos erros inerentes à estreita zona de temperaturas considerada, pode dizer-se que o resultado a que se chegou no presente trabalho está razoavelmente de acordo com aqueles outros.

A morfologia do carbono de superfície é muito variada e depende fundamentalmente das condições operatórias (pressão, temperatura e tempo de residência dos gases), da composição da alimentação e da natureza e estrutura do material de construção do sólido onde ele se aglomera (99, 101, 111, 121, 124, 125, 136, 420).

Nas experiências aqui consideradas, além de alguns filamentos de carbono, a maior parte do depósito é constituído por agregados de partículas aproximadamente esféricas com diâmetros entre cerca de 1 e 2  $\mu\text{m}$  (ver Fotografia 45). Foram encontradas texturas semelhantes no coque formado a altas temperaturas e a partir do propileno em folhas de outros metais tais como o ferro, o cobre

Tabela 4.1 - Energias de activação da coqueificação a altas temperaturas de vários substratos a partir de misturas  $H_2/C_3H_6/H_2O$  (419)

Substrato	Intervalo de temperatura ( $^{\circ}C$ )	Energia de activação (kJ/mol)
Níquel	900 - 1000	290 $\pm$ 40
Cobre	700 - 1000	260 $\pm$ 30
Ligas de Fe-Cr-Ni	700 - 1000	270 $\pm$ 30

e a liga 36XS (ver composição na Tabela 1.4) (421).

O aspecto particular assumido pelo depósito leva a pensar que ele se desenvolve pelo mecanismo da condensação defendido entre outros por Lahaye e colaboradores (97,99):

- 1 - Em consequência de reacções homogêneas na fase gasosa formam-se hidrocarbonetos aromáticos de elevado peso molecular;
- 2 - Estas moléculas condensam constituindo pequenas gotículas;
- 3 - As partículas colidem e depositam-se sobre as superfícies, mantendo a forma esférica original desde que as tensões superficiais envolvidas sejam tais que não haja possibilidade de molhagem dos substratos;
- 4 - O coque que resulta no final é essencialmente produzido por reacções de desidrogenação que aumentam bastante o conteúdo relativo em carbono (normalmente  $C > 99\%$ ).

O depósito formado sobre as paredes do reactor não foi examinado no microscópio mas a sua aparência à vista desarmada é substancialmente diferente, sobretudo o que se desenvolve nas zonas mais frias que apresenta uma cor castanha. É de supor que neste caso as gotículas produzidas no seio do gás molhem a superfície e se espalhem sobre ela. Além disso, as reacções de desidrogenação são mais lentas e permitem que aquele processo tenha lugar antes da consolidação do material (101).

### 4.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS EM NÍQUEL E FERRO POR GASIFICAÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

A caracterização dos depósitos de carbono formados em folhas de níquel e de ferro, do ponto de vista da sua reactividade, foi feita por gasificação com variação linear de temperatura, técnica largamente usada para este fim (144-148, 182-185, 203, 206-213, 272, 413-417, 422, 423).

Representando graficamente as velocidades de gasificação em função da temperatura aparecerão em princípio tantos máximos relativos quantos os tipos de carbono existentes. Então, estes poderão ser identificados pelas temperaturas correspondentes a esses valores máximos. Neste trabalho, as referidas velocidades foram calculadas por derivação gráfica das curvas que relacionam a conversão do carbono com a temperatura absoluta, por sua vez facilmente obtidas a partir das registadas durante os ensaios na microbalança (peso e temperatura em função do tempo).

Os resultados encontrados (descritos na secção 3.3) serão interpretados um pouco mais à frente. Para já é conveniente fazer algumas reflexões de carácter teórico (mas com interesse prático) que ajudarão à discussão.

#### 4.3.1 - Estudo teórico

No reactor usado para as experiências de gasificação, o balanço material do carbono na ausência de limitações difusionais pode ser escrito na forma:

$$-\frac{dW_C}{dt} = k P_g^n W_C^m$$

em que  $t$  é o tempo de reacção,  $k$  a constante de velocidade,  $W_C$  a quantidade de carbono,  $P_g$  a pressão parcial do agente gasificante e os expoentes  $n$  e  $m$  as ordens de reacção.

Sendo o reactor diferencial, a pressão parcial do gás pode ser considerada aproximadamente constante.

Fazendo intervir a conversão do carbono ( $X = 1 - W_C/W_{C_0}$ ) e exprimindo a constante de velocidade pela conhecida relação de Arrhenius, vem:

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) P_g^n W_{C_0}^{m-1} (1-X)^m$$

em que  $E$  é a energia de activação da reacção.

Ao impor um programa de temperatura linear com velocidade de aquecimento  $b$  ( $T = T_0 + b t$ ) e fazendo a mudança de variável, obtem-se:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{A P_g^n W_{C_0}^{m-1}}{b} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - X)^m$$

Finalmente, introduzindo a variável adimensional  $\theta = T/T_0$  ( $T_0$  é a temperatura absoluta inicial), teremos:

$$\frac{dX}{d\theta} = \beta \exp\left(-\frac{\gamma}{\theta}\right) (1 - X)^m$$

com

$$\beta = \frac{A T_0 P_g^n W_{C_0}^{m-1}}{b}$$

$$\gamma = \frac{E}{R T_0}$$

Portanto, nestas condições, a relação entre  $X$  e  $\theta$  é função de três parâmetros adimensionais:  $m$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Contudo, note-se desde já que várias grandezas que não têm nada a ver com a cinética das reacções em causa influenciam as curvas termogravimétricas. São elas a pressão parcial do gás (excepto se  $n = 0$ ), a quantidade inicial do sólido (excepto para  $m = 1$ ), a velocidade de aquecimento (quanto maior for, menor será  $\beta$ ) e a temperatura a que se começam as experiências (directamente proporcional a  $\beta$  e inversamente proporcional a  $\gamma$ ).

A equação diferencial apresentada acima foi integrada pelo método de Runge-Kutta de 4.<sup>a</sup> ordem com passo de integração variável usando a condição inicial:

$$\theta = 1, \quad X = 0$$

Estas simulações foram executadas para um grande número de conjuntos de valores dos parâmetros, parecendo suficientes para abranger a maior parte dos casos reais. Assim, variou-se  $\gamma$  entre 10 e 90 e  $\beta$  entre 10 e  $10^{10}$ . As ordens de reacção consideradas foram  $m = 0, 1/2, 2/3, 1, 3/2, 2$ .

As Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 mostram a influência dos parâmetros nas curvas de conversão e de velocidade (expressa como  $dX/d\theta$ ).

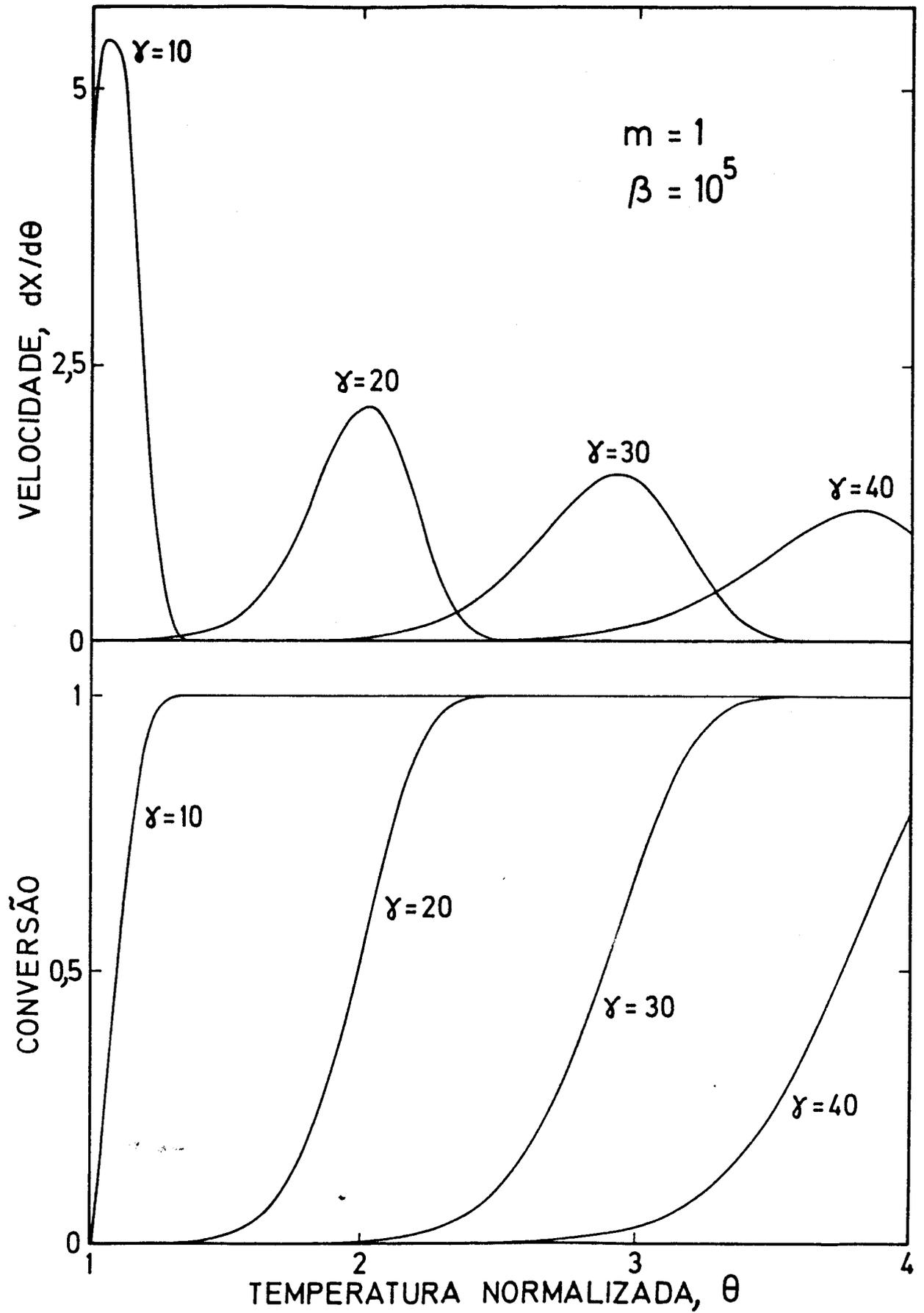


Figura 4.3 - Gasificação com variação linear de temperatura - Influência do valor de  $\gamma$  ( $m=1$ ;  $\beta=10^5$ )

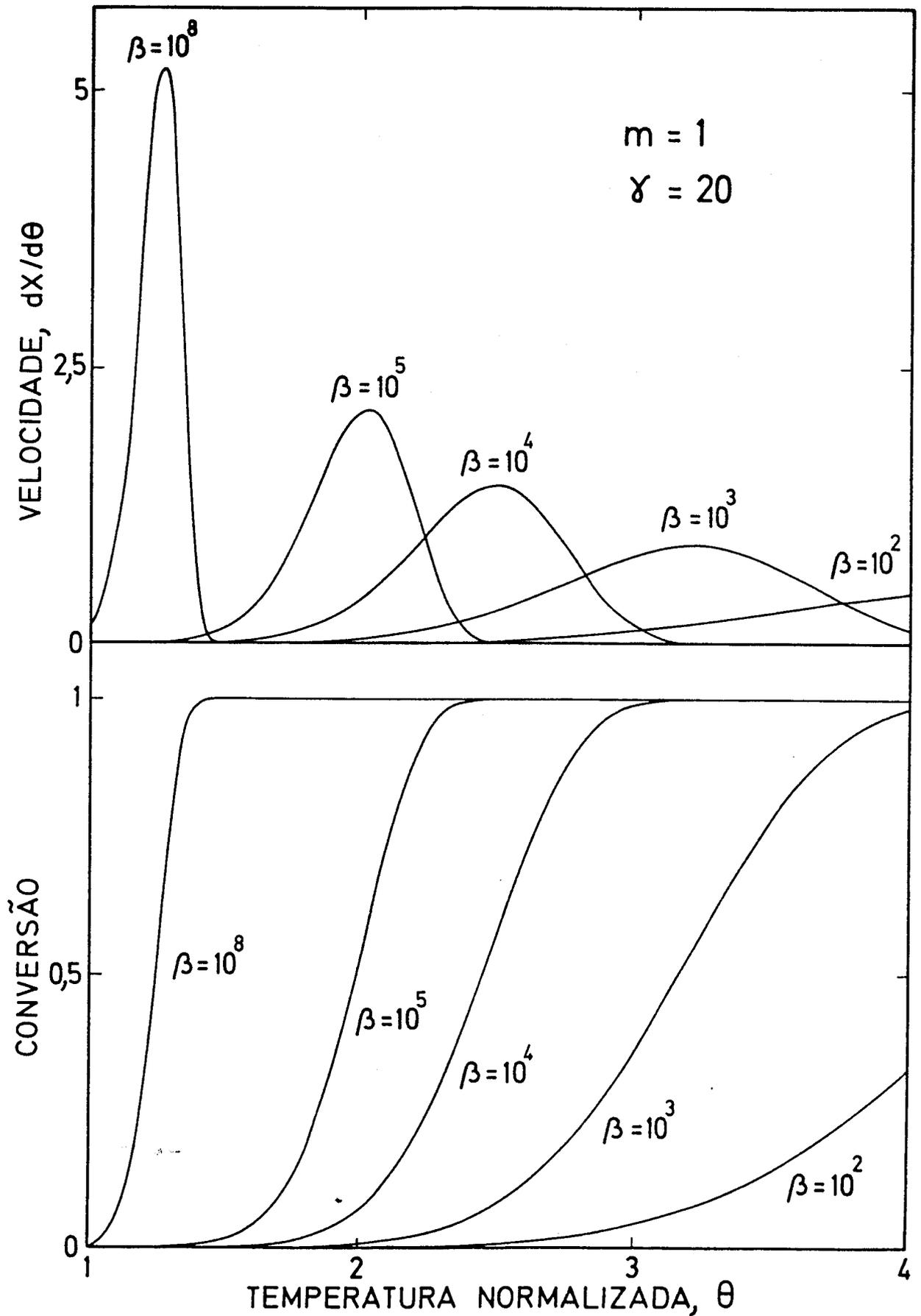


Figura 4.4 - Gasificação com variação linear de temperatura - Influência do valor de  $\beta$  ( $m=1$ ;  $\gamma=20$ )

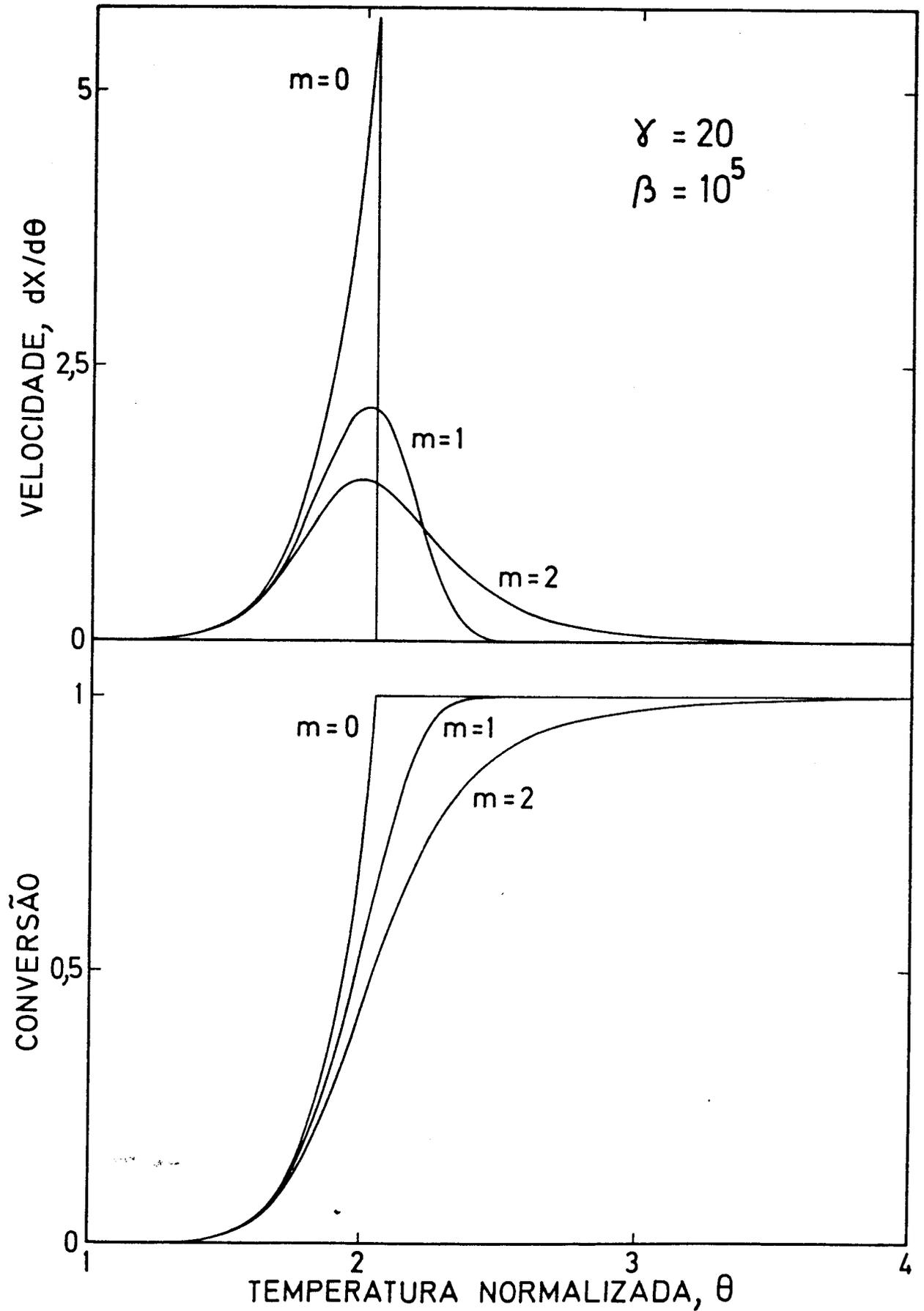


Figura 4.5 - Gasificação com variação linear de temperatura - Influência da ordem de reação ( $\gamma=20$ ;  $\beta=10^5$ )

Chamando  $\theta_i$  a temperatura normalizada a qual se começa a notar a conversão do carbono e  $\theta_p$  a correspondente ao máximo de velocidade, a análise das figuras apresentadas permite tirar as seguintes conclusões:

- 1 -  $\theta_i$  e  $\theta_p$  aumentam quando  $\gamma$  aumenta e quando  $\beta$  diminui, o que está de acordo com o facto conhecido das reactividades serem superiores para energias de activação baixas (propriedade física incluída no parâmetro  $\gamma$ );
- 2 - A ordem da reacção relativamente ao sólido não afecta de modo significativo as referidas grandezas;
- 3 - As velocidades máximas,  $(dX/dt)_p$ , aumentam com  $\beta$  e diminuem à medida que  $\gamma$  e  $m$  vão sendo sucessivamente maiores.

Nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 estas relações estão traduzidas de forma quantitativa para uma cinética de 1.<sup>a</sup> ordem. Note-se que se tomaram como valores de  $\theta_i$  as temperaturas normalizadas associadas a conversões de 0,1%, pois considerou-se esta a mínima que se pode detectar nos ensaios laboratoriais.

É curioso observar que tanto  $\theta_i$  como  $\theta_p$  variam quase linearmente com  $\gamma$  (a  $\beta$  constante), pelo menos para o intervalo estudado.

Como já se disse, a identificação dos tipos de carbono é feita pela determinação das temperaturas  $T_p$  a que ocorrem os máximos da velocidade de gasificação. Com esse objectivo, no caso do níquel, é normal fazer a comparação entre os valores determinados experimentalmente e os citados por McCarty et al. (185) e que foram apresentados na Tabela 1.5. No entanto, sendo  $\theta_p$  fortemente dependente de  $\beta$  e  $\gamma$  (Figura 4.7), é de prever que também  $T_p$  o seja e, neste sentido, não se pode esquecer a influência que aqueles parâmetros do modelo recebem de grandezas que se relacionam directamente com as condições experimentais (pressão parcial do gás, quantidade inicial de carbono, velocidade de aquecimento e temperatura inicial). Assim, o referido procedimento pode levar a tirar conclusões erradas e os desvios frequentemente encontrados na literatura podem ser justificados pelo motivo apontado.

Na Tabela 4.2 analisa-se, para cinco situações diferentes, o efeito de alterações da velocidade de aquecimento e da temperatura inicial de execução dos termogramas sobre a temperatura associada ao máximo e a correspondente ao começo da gasificação.

Verifica-se que a diminuição da velocidade de aquecimento provoca sempre um decréscimo de  $T_i$  e  $T_p$ . Por outro lado, pode-se afirmar que as variações da temperatura a que são principiados os ensaios, embora tenham um efeito muito marcante nas temperaturas normalizadas  $\theta_i$  e  $\theta_p$  actuam mais moderadamente sobre os

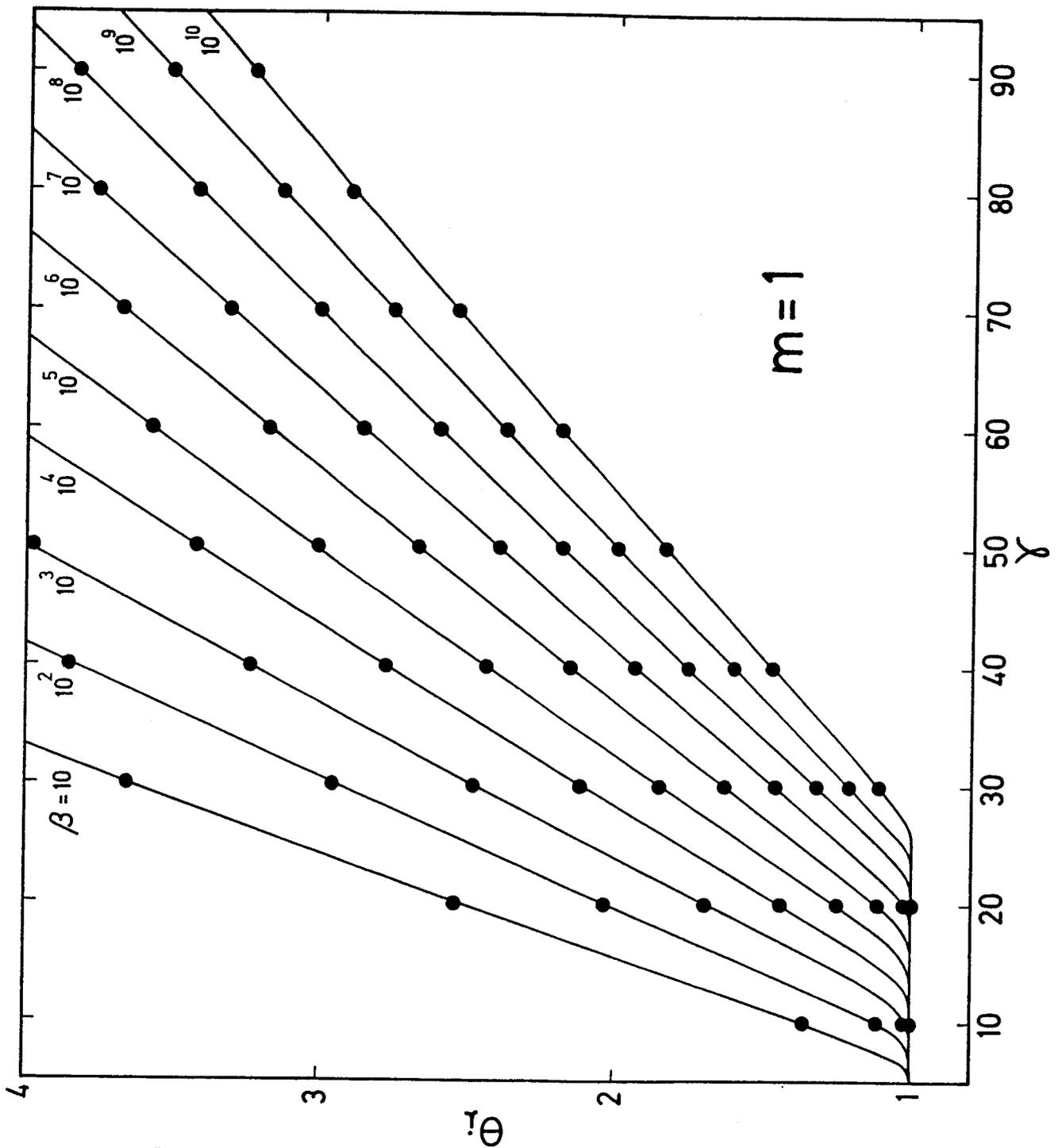


Figura 4.6 - Dependência da temperatura normalizada  $\bar{\theta}$  qual se começa a notar gasificação relativamente a  $\gamma$  e  $\beta$  para  $m=1$

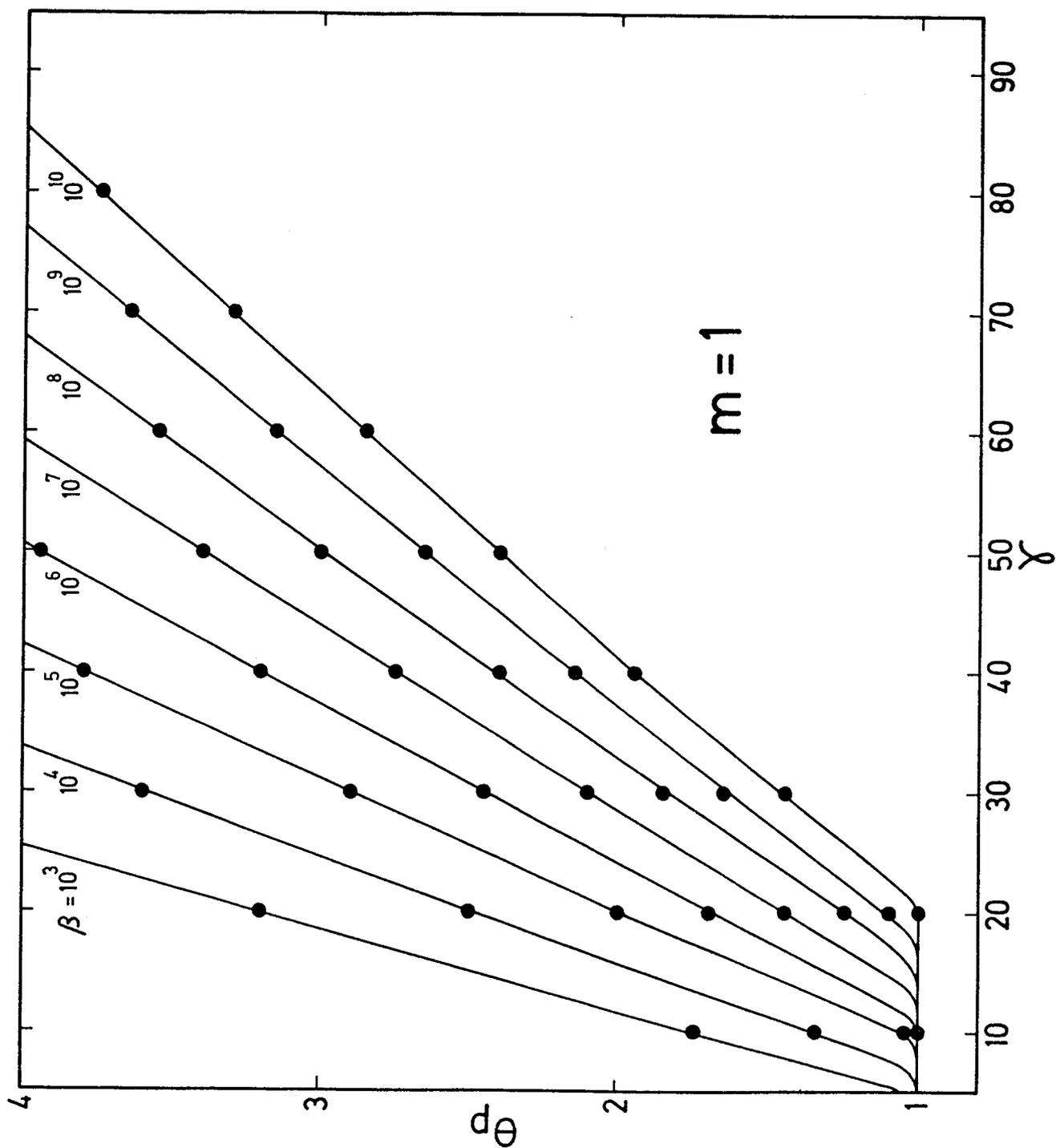


Figura 4.7 - Dependência da temperatura normalizada  $\theta_p$  a qual ocorre o máximo de velocidade relativamente a  $\gamma$  e  $\beta$  para  $m=1$

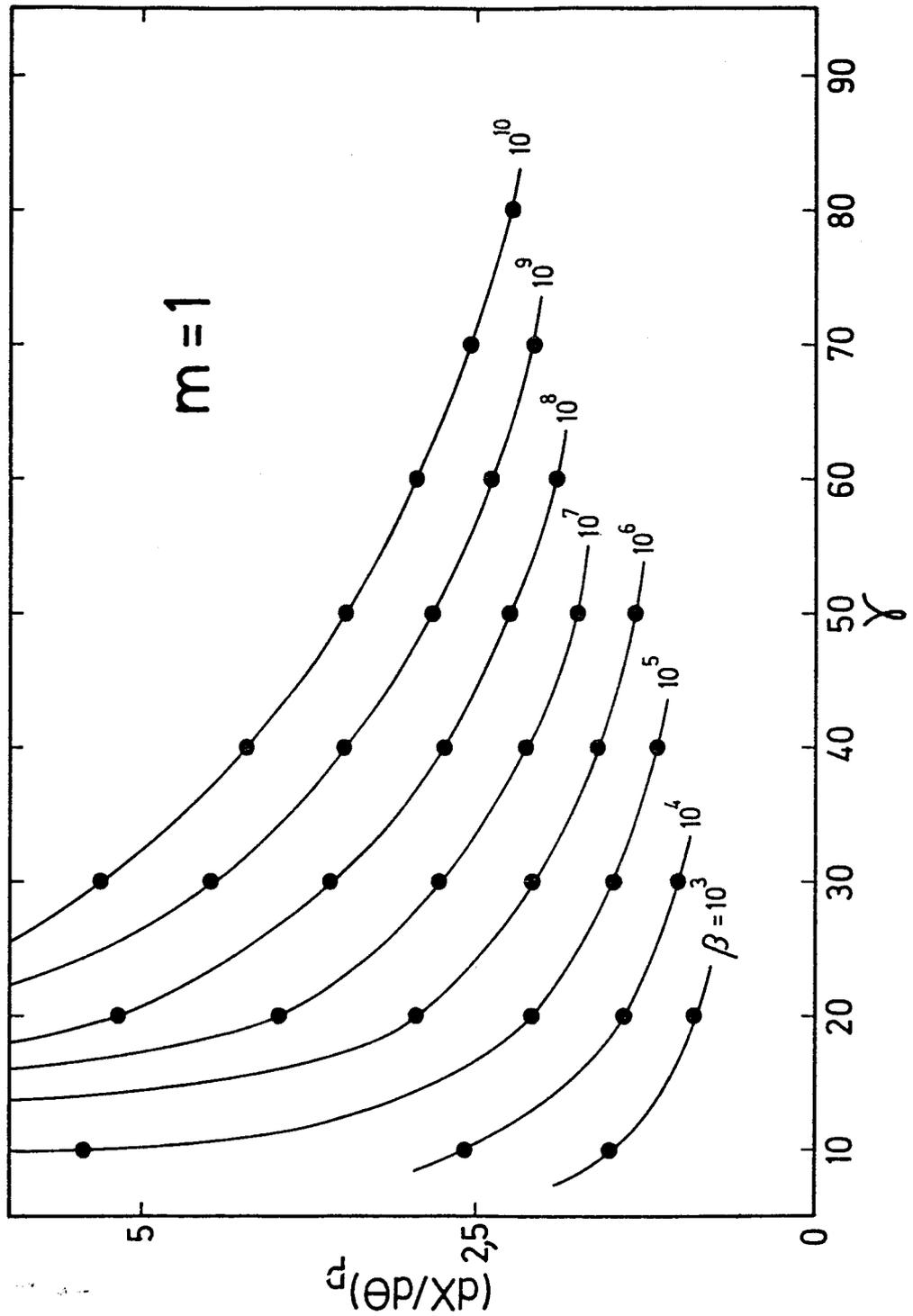


Figura 4.8 - Dependência da velocidade máxima relativamente a  $\gamma$  e  $\beta$  para  $m=1$

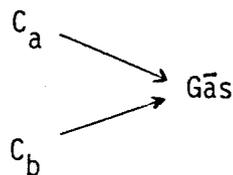
Tabela 4.2 - Influência de  $b$  e  $T_0$  nos valores de  $T_i$  e  $T_p$ .

$T_0$ (K)	$b$ (K/s)	$\gamma$	$\beta$	$\theta_i$	$\theta_p$	$T_i$ (K)	$T_p$ (K)
300	1,0	20	$10^3$	1,70	3,20	510	960
300	0,1	20	$10^4$	1,45	2,50	435	750
600	1,0	10	$2 \times 10^3$	1,01	1,67	606	1002
300	1,0	20	$10^5$	1,26	2,00	378	600
300	0,1	20	$10^6$	1,12	1,70	336	510
600	1,0	10	$2 \times 10^5$	1,00	1,04	600	624
300	1,0	20	$10^7$	1,03	1,45	309	435
300	0,1	20	$10^8$	1,00	1,25	300	375
600	1,0	10	$2 \times 10^7$	1,00	1,00	600	600
300	1,0	50	$10^6$	2,67	3,95	801	1185
300	0,1	50	$10^7$	2,40	3,40	720	1020
600	1,0	25	$2 \times 10^6$	1,34	2,00	804	1200
300	1,0	70	$10^9$	2,76	3,65	828	1095
300	0,1	70	$10^{10}$	2,54	3,30	762	990
600	1,0	35	$2 \times 10^9$	1,39	1,84	834	1104

valores de  $T_i$  e  $T_p$ . Estes aumentam com  $T_0$ , mas a influência parece ser principalmente significativa para  $\gamma$  baixos (ou pequenas energias de activação).

Em conclusão, quando se descrevem experiências deste tipo, é indispensável indicar claramente quais as condições utilizadas, nomeadamente os valores das grandezas atrás referidas ( $P_g$ ,  $W_{C_0}$ ,  $b$  e  $T_0$ ), o que nem sempre acontece de modo completo e, nestes casos, torna-se impossível estabelecer comparações isentas de erro.

Quando um depósito contém mais do que um tipo de carbono, cada um deles reage com o agente gasificante a velocidade diferente. Considere-se, por exemplo, a existência de duas formas,  $C_a$  e  $C_b$ :



A conversão global (aquela que pode ser medida directamente das experiências) é definida como:

$$W_C = (W_{C_{a_0}} + W_{C_{b_0}}) (1 - X)$$

Por outro lado, as conversões de cada um dos tipos de carbono são:

$$W_{C_a} = W_{C_{a_0}} (1 - X_a)$$

$$W_{C_b} = W_{C_{b_0}} (1 - X_b)$$

Adicionando membro a membro, vem:

$$W_{C_a} + W_{C_b} = W_C = W_{C_{a_0}} (1 - X_a) + W_{C_{b_0}} (1 - X_b)$$

Igualando as expressões e dividindo pela quantidade total inicial de carbono obtém-se:

$$1 - X = \frac{W_{C_{a_0}}}{W_{C_{a_0}} + W_{C_{b_0}}} (1 - X_a) + \frac{W_{C_{b_0}}}{W_{C_{a_0}} + W_{C_{b_0}}} (1 - X_b)$$

Finalmente:

$$X = y_{a_0} X_a + y_{b_0} X_b = y_{a_0} X_a + (1 - y_{a_0}) X_b$$

em que  $y_{a_0}$  e  $y_{b_0}$  representam as fracções mássicas iniciais de  $C_a$  e  $C_b$ , respectivamente.

Portanto, a variação da conversão total com  $\theta = T/T_0$  pode ser calculada a partir das conversões de cada um dos tipos de carbono existentes no depósito introduzindo mais um parâmetro, a fracção mássica inicial de um deles.

O mesmo acontece com as velocidades de gasificação já que:

$$\frac{dX}{d\theta} = y_{a_0} \frac{dX_a}{d\theta} + (1 - y_{a_0}) \frac{dX_b}{d\theta}$$

Assim, as curvas de conversão,  $X(\theta)$ , e de velocidade,  $dX/d\theta$ , dependerão de sete parâmetros adimensionais ( $m_a, m_b, \beta_a, \beta_b, \gamma_a, \gamma_b, y_{a_0}$ ). Os seis primeiros dependem da cinética das duas reacções e o último relaciona-se com a composição do depósito carbonado.

Fizeram-se simulações para alguns conjuntos de valores das variáveis adimensionais mas considerando sempre ambos os processos de gasificação de 1.<sup>a</sup> ordem relativamente ao reagente sólido ( $m_a = m_b = 1$ ). Os resultados encontrados integram-se numa das três classes seguintes:

- 1 - *Picos* de velocidade completamente separados e fácil identificação dos máximos respectivos (Figura 4.9);
- 2 - *Picos* em parte sobrepostos mas determinação dos  $\theta_p$  correspondentes a cada um deles geralmente possível, pelo menos numa gama relativamente larga de composições do carbono (Figura 4.10);
- 3 - Aparecimento de apenas um máximo de velocidade com localização extremamente sensível ao valor de  $y_{a_0}$  (Figura 4.11).

Refira-se também que, sempre que os dois máximos são distinguíveis, as temperaturas normalizadas às quais ocorrem não variam de modo apreciável com a proporção relativa entre os dois tipos de carbono e, além disso, são praticamente iguais às obtidas com os componentes puros nas mesmas condições experimentais.

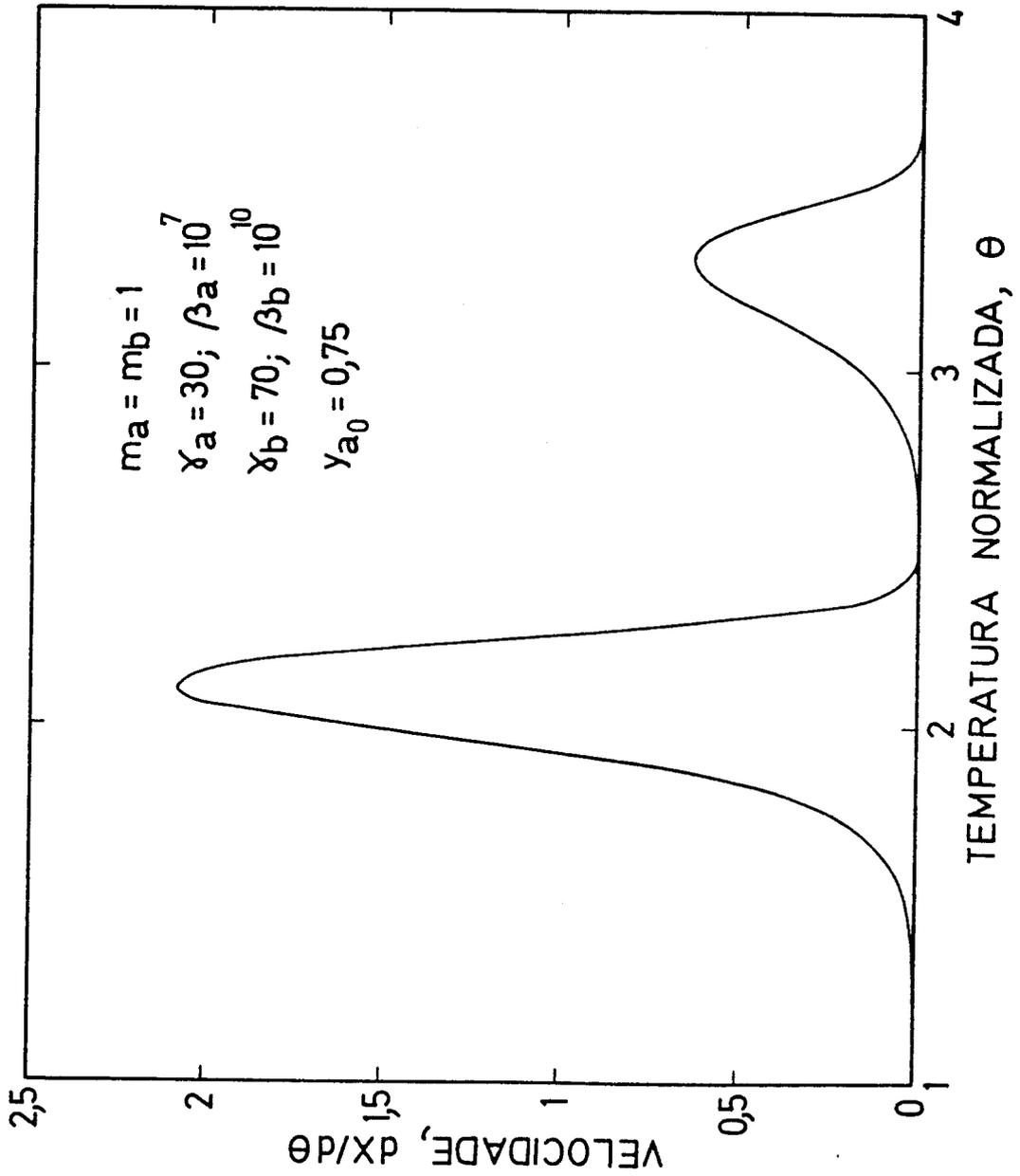


Figura 4.9 - Gasificação simultânea de dois tipos de carbono de reactividade diferente com variação linear de temperatura - *Piões* completamente separados

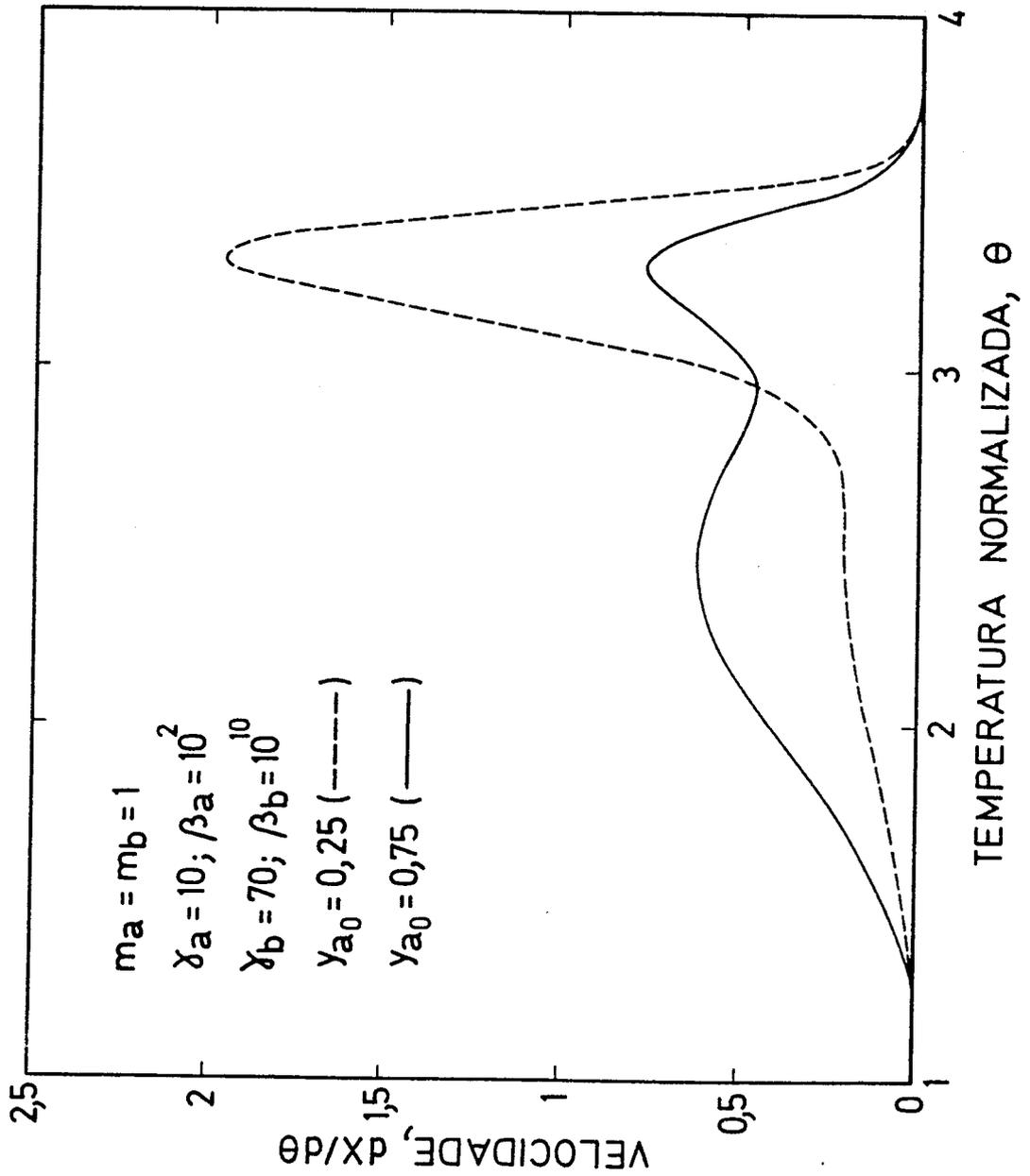


Figura 4.10 - Gasificação simultânea de dois tipos de carbono de reactividade diferente com variação linear de temperatura - *Picos* parcialmente sobrepostos

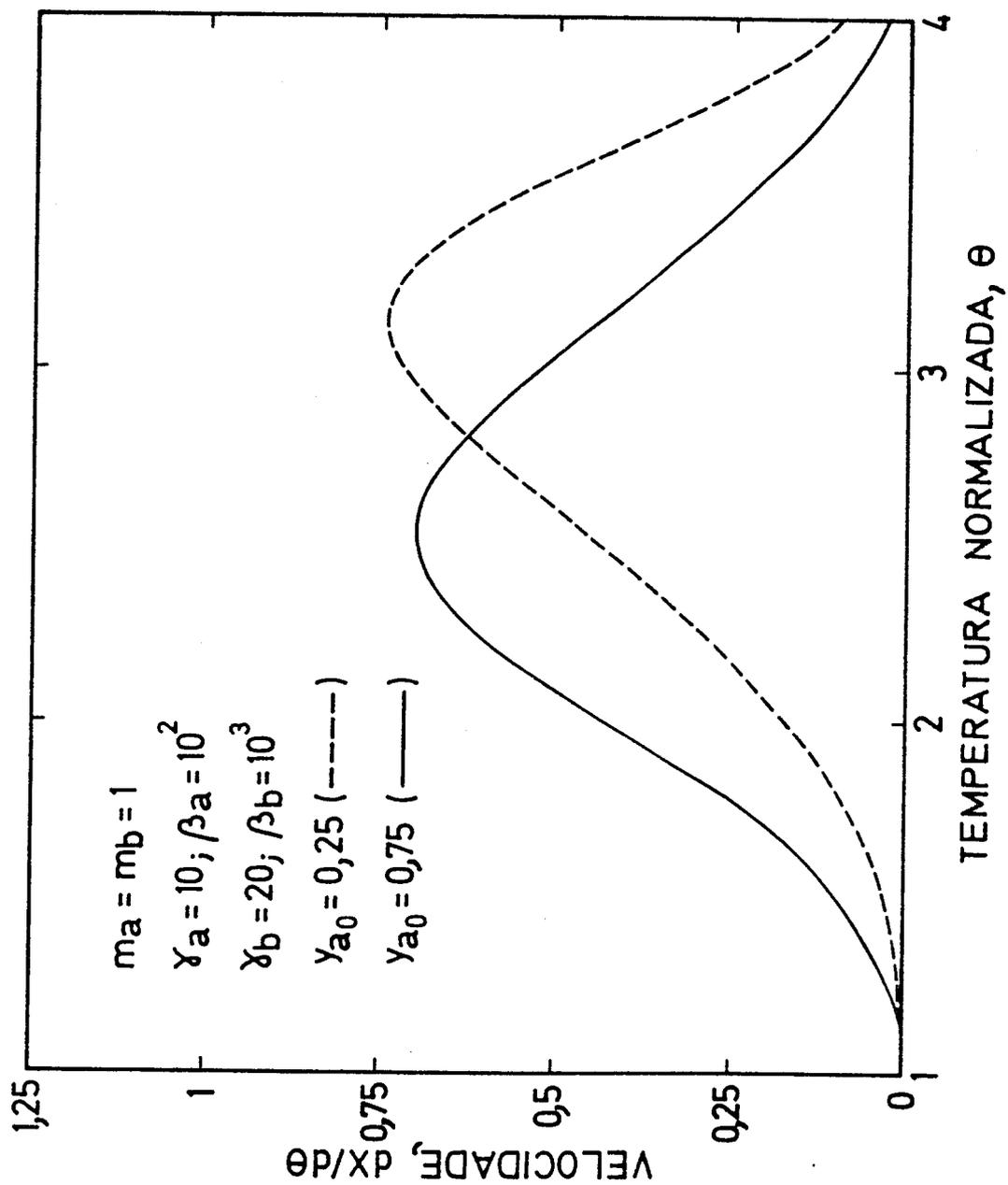


Figura 4.11 - Gasificação simultânea de dois tipos de carbono de reactividade diferente com variação linear de temperatura - *Focos* completamente sobrepostos

Isto justifica a utilização desta técnica para a identificação das várias formas reactivas do carbono nos depósitos.

Por seu lado, como se torna bem evidente pela última das três situações reveladas neste estudo teórico, a determinação experimental de um único máximo relativo de velocidade não é condição suficiente para garantir a presença de um só tipo de carbono no depósito analisado.

#### 4.3.2 - Interpretação dos resultados experimentais

As observações experimentais referentes à gasificação a temperatura programada dos depósitos formados em níquel e ferro são de um modo geral semelhantes e não merecem uma discussão separada. Para esta, serão importantes algumas das conclusões retiradas do modelo matemático desenvolvido na secção precedente.

O aspecto mais relevante dos resultados obtidos foi a prova da existência de dois tipos de carbono, detectados pelo aparecimento de dois máximos relativos de velocidade durante a gasificação com  $H_2$  R. A diferença de reactividades entre eles é especialmente notória no caso do níquel ( $T_{P_2} - T_{P_1} > 300$  K), enquanto que no ferro é bastante menor ( $\Delta T_P$  entre cerca de 100 e 200 K). Comparando os valores apresentados nas Tabelas 3.11 e 3.12 referentes a estes ensaios, vê-se que a forma menos reactiva é gasificável aproximadamente às mesmas temperaturas nos dois metais, mas a outra, que se pensa ser o carbono filamental, é removida muito mais facilmente no níquel. Esta mesma relação é verdadeira para a gasificação com  $H_2$  Industrial,  $CO_2$  Industrial ou  $CO_2$  N45, no que diz respeito ao único *pico* encontrado durante a realização das experiências correspondentes.

É possível que o carbono hidrogenado a altas temperaturas (da ordem dos 1200 K) esteja associado ao estado  $\epsilon$  referido por McCarty et al. (185), embora eles tenham determinado valores de temperatura no ponto de velocidade máxima inferiores às do presente trabalho (cerca de  $1120 \pm 20$  K em catalisadores de Ni/ $Al_2O_3$ , como se vê na Tabela 1.5).

A natureza e a origem deste tipo de carbono é duvidosa e a sua quantificação não pode ser feita correctamente pelo facto da decomposição do metano ser termodinamicamente favorecida em relação à gasificação com hidrogénio a altas temperaturas (ver Figura 1.15), podendo haver interferências nas curvas termogravimétricas. Contudo, é possível afirmar-se que ele está presente em quantidades relativamente elevadas, muito maiores do que as previstas para um filme eventualmente formado por precipitação do carbono dissolvido nos metais, hipótese avançada por McCarty et al. (185). A observação

do carbono não gasificado com  $H_2$  *R* no final dos ensaios, tanto no níquel (Fotografia 29) como no ferro (Fotografia 39), permite verificar que ele tem na realidade uma grandeza não compatível com aquela suposição.

Sabe-se que habitualmente a *pele* dos filamentos é constituída por carbono mais grafítico e conseqüentemente menos reactivo do que o contido no seu interior (14,172,173,181), sendo de esperar que a sua gasificação se efective a temperaturas superiores. Recentemente, isto foi comprovado num estudo pela técnica CAEM da gasificação com hidrogénio de carbono filamentar formado em níquel (411). De facto, viu-se que a temperaturas não muito elevadas sã a porção interior do carbono era hidrogenada permanecendo as paredes dos filamentos mais ou menos inalteradas durante a reacção. A imagem apresentada na Fotografia 44, obtida em microscópio electrónico de varrimento e referente a uma situação de gasificação parcial com  $H_2$  de um depósito desenvolvido em folha de ferro, embora menos conclusiva, pode ser explicada da mesma maneira. Ela sugere que o carbono interno foi removido segundo a direcção axial até uma certa posição mas também mostra que a forma externa dos filamentos não se modifica relativamente à inicial, o que é justificado pela impossibilidade de conseguir gasificação do material que forma as respectivas paredes à temperatura em consideração, 912 K. Repare-se ainda que esta última é muito inferior àquelas para as quais se espera que o carbono menos reactivo seja hidrogenado (ver Figuras 3.42 e 3.43).

Face ao que se acabou de expor, parece lógico supor que o tipo de carbono pouco reactivo para a hidrogenação possa ter origem, pelo menos em parte, no carbono presente na *pele* exterior dos filamentos, talvez após algumas transformações da sua estrutura induzidas pelas elevadas temperaturas em jogo.

Outra hipótese seria considerá-lo procedente de alguma forma de carbono não catalítico depositado sobre as folhas, mas às temperaturas a que foram conduzidos os processos de deposição ( $\approx 500^\circ\text{C}$  no níquel e  $\approx 560^\circ\text{C}$  no ferro) não é de esperar que as reacções em fase gasosa necessárias à sua formação tenham velocidades suficientes para que isso aconteça.

Como se viu na secção anterior, a diminuição da temperatura de início dos termogramas,  $T_0$ , deve provocar uma diminuição de  $T_i$  e  $T_p$  e, efectivamente, é isto que se passa no níquel (ver Tabela 3.11). Contudo, para a gasificação com  $H_2$  *R* dos depósitos formados em folhas de ferro aquela relação não é verificada (ver Tabela 3.12). As temperaturas correspondentes ao primeiro máximo de velocidade não variam de um modo claramente definido, mas as associadas ao segundo máximo são nitidamente superiores quando as amostras sofrem arrefecimento após a deposição e as experiências têm início à temperatura ambiente. Esta situação é certamente consequência da precipitação de carbono dissolvido no metal ou da decomposição de carbonetos durante aquela operação, fenómeno relativamen-

te conhecido (161-168, 182, 186) e a que já se fez referência na secção 1.5.2.1. Seja qual for o mecanismo da sua formação, este carbono é altamente grafitico e bloqueia a superfície das partículas metálicas, diminuindo-lhes a actividade para a gasificação.

Repare-se também que na gasificação com variação linear de temperatura na presença de dióxido de carbono se observa o mesmo tipo de comportamento (ver Tabela 3.12), com um aumento muito significativo das temperaturas  $T_i$  e  $T_p$  correspondentes ao único *pico* detectado, quando a experiência é iniciada à temperatura ambiente. No entanto, é necessário ter em atenção que se estão a comparar ensaios feitos com gases de graus de pureza diferentes e que há a influência da oxidação do ferro no processo.

Finalmente, é de salientar que a circunstância de não se terem notado aumentos dos valores de  $T_i$  e  $T_p$  quando se faz arrefecimento no caso do níquel não garante que não possa haver alguma desactivação.

Quando os termogramas foram realizados com  $H_2$  Industrial apenas se observou um único máximo de velocidade. É evidente que as duas formas de carbono estão presentes e a falta de resolução entre elas deve estar relacionada com as condições de operação e com as características cinéticas das reacções de gasificação de ambas.

No níquel, o *pico* correspondente ao carbono filamentar tem uma *cauda* muito extensa (Figura 3.26), levando a pensar que se está perante um comportamento parecido com o representado na Figura 4.10 para  $y_{a_0} = 0,25$ , embora para uma relação de reactividades inversa da simulada.

Por seu lado, como já se referiu, a diferença de reactividades entre os dois estados de carbono nos depósitos em ferro é menor e provavelmente o  $H_2$  Industrial ainda as faz aproximar mais, de tal modo que o *pico* encontrado é bastante largo e as velocidades estabilizadas em torno do máximo, nomeadamente para  $P_{H_2} = 0,5$  atm (ver Figura 3.35). A situação representada na Figura 4.11 é deste tipo.

A comparação com os resultados obtidos para  $P_{H_2} = 1$  atm mostra a influência do aumento da fracção molar do gás, que é no sentido de facilitar a reacção (ordem superior a zero).

O dióxido de carbono é um gasificante mais poderoso do que o hidrogénio, independentemente da sua pureza e deve gasificar as duas formas de carbono a velocidades muito semelhantes, já que se encontra sempre apenas um *pico* nas curvas derivadas das termogravimétricas.

No níquel, a oxidação não afecta significativamente o processo de gasificação, mas o ferro começa a oxidar-se profundamente a temperaturas inferiores às

correspondentes a uma conversão completa dos depósitos, facto que não só desactiva o metal como interfere directamente nas curvas de variação de peso experimentais (no sentido contrário ao da gasificação). Contudo, verificou-se que a introdução na alimentação de algum hidrogénio misturado com o dióxido de carbono impedia quase totalmente a oxidação, mantendo-se a alta reactividade evidenciada pelo  $\text{CO}_2$ . Isto pode ser explicado se a redução do óxido ( $\text{FeO}$ ) pelo  $\text{H}_2$  for mais rápida do que a oxidação do metal com  $\text{CO}_2$ .

#### 4.4 - GASIFICAÇÃO DO CARBONO

Em consequência do crescimento de carbono filamental, os depósitos em níquel e ferro contêm partículas metálicas arrancadas das folhas e que catalisam as reacções de gasificação. Deste modo, o material carbonado comporta-se ao mesmo tempo como suporte do catalisador e como reagente.

Um mecanismo anteriormente proposto para a gasificação dos filamentos (139, 404) envolve a dissolução de carbono na interface carbono/metal seguida da sua difusão através das partículas até à interface metal/gás. Os átomos de carbono,  $\text{C}_\alpha$ , assim produzidos reagem à superfície com espécies provenientes da adsorção do gás. Este processo é inverso do aceite para a formação do carbono filamental e explica a grande reactividade observada (grande dispersão do catalisador e partículas saturadas de carbono desde o início da gasificação).

Como se verá, no decurso deste trabalho encontraram-se algumas provas directas e indirectas da validade deste mecanismo.

As curvas de gasificação do carbono catalítico em níquel e ferro apresentam sempre pelo menos três zonas diferenciadas correspondentes a períodos iniciais de aceleração, períodos intermediários mais ou menos extensos de velocidade constante e períodos finais em que a velocidade diminui gradualmente. As alterações a este comportamento generalizado serão discutidas individualmente mais adiante.

Os períodos de aceleração diminuem quando a temperatura aumenta e, segundo parece, quando a quantidade de carbono inicialmente presente baixa. O processo activado associado deve estar relacionado com a gasificação de carbono encapsulante formado durante a deposição.

Na verdade, quanto maior for o tamanho do depósito maior será a quantidade de material encapsulante e, portanto, os tempos de aceleração na gasificação serão superiores. Por outro lado, se a hipótese feita está correcta, tem de se admitir que aquele carbono é principalmente do tipo  $\beta$ , capaz de ser removido às temperaturas consideradas, contrariamente ao carbono  $\epsilon$  (185, 409).

À medida que a superfície do metal vai ficando mais *limpa*, as velocidades aumentam gradualmente até se chegar a um período relativamente demorado de velocidade constante, onde se fez a determinação das energias de activação e ordens das reacções. É interessante notar que este período é mais extenso no níquel do que no ferro, se exceptuarmos as temperaturas mais baixas às quais a gasificação se torna efectiva. Isto está de acordo com as maiores quantidades relativas de carbono filamentar no primeiro daqueles metais (comparar as Figuras 3.33 e 3.42). À luz do mecanismo atrás descrito, a zona de velocidade constante pode ser justificada pelo fornecimento contínuo e estacionário de  $C_\alpha$  à superfície das cristalites associadas aos filamentos, onde é gasificado.

Posteriormente, as velocidades começam a diminuir, às vezes até níveis muito baixos bem antes de se conseguirem conversões próximas de 100%. Este último período é principalmente consequência da existência de proporções consideráveis de um segundo tipo de carbono menos reactivo, como se verificou nos ensaios de gasificação a temperatura programada. Além disso, há a considerar a possibilidade de se dar a desactivação do catalisador metálico quer por oxidação, no caso da reacção com  $CO_2$  (e isto influencia também de modo directo a forma das curvas obtidas na microbalança), quer por sinterização, fenómeno a ter em conta às temperaturas às quais as experiências foram executadas. A este respeito, lembre-se que o aumento de rugosidade das superfícies após gasificação foi atribuído à sinterização das partículas metálicas originalmente nas pontas dos filamentos, como já foi documentado em várias fotografias apresentadas no capítulo anterior.

#### 4.4.1 - Gasificação com dióxido de carbono

A já referida elevada reactividade do carbono catalítico na gasificação é posta em evidência pela comparação entre as velocidades aqui obtidas e as determinadas para a mesma reacção em outros sistemas, nomeadamente carvões impregnados com igual concentração de catalisador. Por exemplo, Marsh e Adair (390), para a gasificação com  $CO_2$  a 833 K de um carvão impregnado com 2% (em peso) de níquel (próximo do valor nos depósitos formados sobre as folhas), chegaram a uma velocidade de  $10^{-5} s^{-1}$ , muito inferior aos  $2,8 \times 10^{-4} s^{-1}$  calculados neste trabalho para as mesmas condições (ver Tabela 3.15 e Figura 3.53).

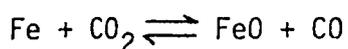
Dos dois metais, o níquel tem maior actividade catalítica. De facto, verificou-se nos ensaios isotérmicos que se conseguia gasificação acima de cerca de  $475^\circ C$  em comparação com  $645^\circ C$  no caso do ferro. Esta diferença foi também observada nas experiências realizadas com programação de temperatura e pode relacionar-se em parte com a desactivação por oxidação uma vez que no ferro esta transformação é mais fácil, de tal forma que nas curvas obtidas na microbalança há sempre um período final de aumento de peso.

De um modo geral, as velocidades são proporcionais à quantidade inicial de carbono até um determinado valor e invariáveis para depósitos mais espessos, o que pode explicar-se pela diminuição da concentração de metal com o tamanho do depósito, sendo ainda de referir a possibilidade de haver limitações difusio- nais que impedem o acesso do gás a algumas das partículas de catalisador.

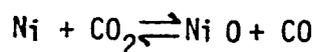
Como já se afirmou, nas condições em que os processos de deposição foram levados a efeito durante esta investigação, há uma tendência relativamente elevada para a formação de carbono encapsulante. Este pode desenvolver-se não só sobre as cristalites já individualizadas mas também sobre as folhas, pelo que é de admitir que o número das referidas partículas nos depósitos seja limitado. De acordo com isto, Bernardo (261) observou uma diminuição da concentração de níquel com a extensão da deposição. Por outro lado, conforme se salientou em 4.1.1, esse número limite deve corresponder a quantidades de carbono superiores àquelas para as quais se determinaram as velocidades máximas de deposição. Nesta hipótese, as velocidades de gasificação têm que se tornar independentes do tamanho inicial do depósito também para grandezas superiores, o que realmente acontece sempre.

Nas representações do tipo Arrhenius, excluindo as gamas de temperaturas para as quais as velocidades variam abruptamente, verifica-se a existência de duas zonas distintas: baixas temperaturas e energias de activação elevadas e altas temperaturas e menores energias de activação. A passagem de uma para a outra é acompanhada por uma redução de cerca de 50% da energia de activação (atendendo aos erros experimentais envolvidos), enquanto que as ordens de reacção aumentam desde valores próximos de zero para 0,5. Estes resultados são consistentes com o aparecimento de limitações difusionais às temperaturas mais elevadas, explicação também considerada noutras investigações de gasificação de carbono (294, 390).

A oxidação dos metais pelo dióxido de carbono ocorre em simultâneo com a reacção de gasificação, conduzindo à desactivação do catalisador e influenciando de modo directo as curvas de variação de peso, no sentido de o aumentar (efeito contrário ao da reacção principal). Isto é particularmente importante no ferro uma vez que a sua transformação em FeO (óxido identificado por difracção de raios-X) através da reacção:



se dá com relativa facilidade. No caso do níquel, também é possível a formação de óxido de níquel:



A baixas temperaturas, as velocidades de gasificação são pequenas e as quantidades de monóxido de carbono produzidas ( $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}$ ) não são suficientes para deslocarem para a esquerda os equilíbrios referidos. Daí o efeito inibidor do dióxido de carbono, observado para esses níveis de temperatura tanto nas velocidades (Figuras 3.55 e 3.63) como nas conversões máximas atingidas (Figuras 3.56 e 3.64).

No ensaio GANIDC/33, cuja curva de gasificação está representada na Figura 3.57, conseguiu-se apenas uma conversão de 10,5%. Ele foi realizado a 761 K partindo de uma alimentação total de 9,88 mmol/min com 57,6% de  $\text{CO}_2$  (% molar). A velocidade máxima de gasificação calculada foi de 0,0191 mg/min, ou seja,  $1,59 \times 10^{-3}$  mmol/min.

Atendendo à estequiometria da reacção de gasificação ( $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}$ ), produziram-se nessas condições  $3,18 \times 10^{-3}$  mmol/min de CO, o que equivale a uma razão  $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = 5,6 \times 10^{-4}$ . Por outro lado, utilizando dados termodinâmicos apresentados em (424) é possível calcular a correspondente relação de equilíbrio para a reacção de oxidação do níquel à temperatura de interesse, tendo-se obtido  $(P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2})_{\text{eq}} = 1,2 \times 10^{-3}$ , na suposição de que as actividades dos sólidos são unitárias. Este cálculo simples e necessariamente grosseiro (porque se consideram as duas reacções independentemente uma da outra) mostra que há uma grande probabilidade da concentração de CO no reactor não ser suficiente para impedir a oxidação do metal.

O catalisador pode ser reactivado por tratamento com hidrogénio ou por elevação de temperatura. Esta última operação deu resultados positivos na experiência que se está a considerar (ver Figura 3.57) e pode-se afirmar que a reactivação foi total, de acordo com o que foi apresentado no final da secção 3.4.2.

É interessante repetir os cálculos para as condições do ensaio GANIDC/13, realizado a 793 K. A esta temperatura já parece possível gasificar a totalidade do depósito sem desactivação do níquel por oxidação (ver Figuras 3.50 e 3.51), embora a experiência não tenha sido completada até ocorrer essa situação. O mesmo tipo de procedimento leva à determinação de  $(P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2})_{\text{eq}} = 1,6 \times 10^{-3}$  e a um valor actual superior,  $6,0 \times 10^{-3}$ . Portanto, a oxidação não é favorecida.

Nas experiências de gasificação a temperatura programada, desde que esta reacção se inicia produzem-se quantidades de monóxido de carbono suficientes para que o níquel permaneça no estado metálico. Assim se explica o facto da oxidação só começar depois do depósito se converter totalmente neste tipo de ensaios (ver Figuras 3.27 e 3.29), isto é, quando o CO desaparece da zona das amostras.

Tabela 4.3 - Comparação da razão  $P_{CO}/P_{CO_2}$  durante a gasificação do carbono formado em folhas de ferro com a correspondente ao equilíbrio da reação de oxidação a FeO

Ensaio GAFEDC	T (K)	$\left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}\right)_{eq}$	$\left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}\right)_{calculado}$
51	921	1,64	0,004
27	932	1,68	0,022
28	934	1,69	0,018
30	934	1,69	0,022
17	943	1,73	0,041
50	952	1,76	0,057
16	962	1,80	0,081
36	963	1,80	0,065
42	974	1,84	0,104
26	984	1,88	0,110
41	997	1,92	0,182
37	1007	1,96	0,242
24	1017	2,00	0,199
43	1034	2,06	0,286
18	1046	2,10	0,342
15	1070	2,18	0,556
46	1074	2,20	0,528
48	1077	2,21	0,562
45	1099	2,28	0,732
49	1099	2,28	0,669

O ferro é muito mais susceptível de sofrer oxidação, verificando-se até que esta reacção é possível em todo o intervalo de temperaturas no qual a gasificação do carbono foi estudada (Tabela 4.3). Mesmo à mais elevada (1099 K), o valor de  $P_{CO}/P_{CO_2}$  calculado a partir da velocidade de gasificação é apenas cerca de 30% do de equilíbrio.

Em relação ao mecanismo enunciado anteriormente para a gasificação do carbono filamentar, no caso da difusão do carbono através do metal ser o passo controlante, as velocidades de gasificação observadas devem ser iguais às velocidades com que esse processo se realiza:

$$r_d = \frac{D}{\bar{l}} \Delta C = \frac{D S}{\bar{l}}$$

em que  $\bar{l}$  é o percurso médio de difusão, D a difusividade do carbono no metal e  $\Delta C$  o gradiente de concentrações responsável pela difusão e que se supõe igual à solubilidade do carbono uma vez que a sua concentração na interface metal/gás deve ser praticamente nula nestas condições.

Assim, deverão observar-se ordens de reacção nulas relativamente ao gás e energias de activação iguais à soma das da difusão com os calores de dissolução do carbono.

Na gasificação com  $CO_2$  catalisada pelo níquel estas características cinéticas são verificadas na zona de baixas temperaturas. Efectivamente, a energia de activação da difusão de carbono no níquel é de 146 kJ/mol (425). Adicionando o calor de dissolução do carbono, 42 kJ/mol (260), vem 188 kJ/mol, valor muito parecido com 179 kJ/mol determinado neste trabalho (ver Figura 3.53).

A gasificação com vapor de água catalisada pelo mesmo metal também parece ser controlada pela etapa de difusão do carbono (404, 408).

No caso do ferro, a ordem da reacção a baixas temperaturas é igualmente nula, mas a energia de activação observada, 194 kJ/mol (ver Figura 3.61) afasta-se um pouco da soma da energia de activação da difusão do carbono, 80 kJ/mol (265), com o calor de dissolução, 100 kJ/mol (426). Contudo, a diferença não é tão grande que permita excluir a possibilidade daquele passo ser também controlante na gasificação com dióxido de carbono catalisada pelo ferro.

#### 4.4.2 - Gasificação com hidrogénio

Os processos de gasificação com hidrogénio são marcados pela dificuldade em remover a forma de carbono menos reactiva existente nos depósitos, sobretudo quando o gás tem uma pureza elevada ( $H_2 R$ ).

Por exemplo, a hidrogenação em presença de ferro a baixas temperaturas conduz ao aparecimento de um segundo máximo relativo nas curvas de velocidade (ver Figura 3.67). Este relaciona-se certamente com a gasificação do carbono menos reactivo após eliminação completa ou praticamente completa do material constituinte do interior dos filamentos. Recentemente, obtiveram-se evoluções no tempo semelhantes para a hidrogenação de depósitos com origem em CO formados em ferro (427) e ruténio (428). Com  $H_2$  Industrial este comportamento cinético não foi observado, mas as conversões de 100% também não são fáceis de atingir (ver Figura 3.68).

O gráfico do tipo Arrhenius (Figura 3.69) mostra uma quebra a 1034 K, sendo as energias de activação de 84 kJ/mol para as temperaturas inferiores e 38 kJ/mol para as superiores, pensando-se que será neste caso controlante a reacção de superfície entre  $C_\alpha$  e os átomos de hidrogénio adsorvidos. A diminuição da energia de activação não parece resultar da existência de limitações difusionais, uma vez que é conhecida a grande difusividade do hidrogénio e a quebra ocorre para uma temperatura pouco maior do que na gasificação com dióxido de carbono (1034 K em comparação com 1000 K). Talvez que a melhor explicação seja a encontrada por Bernardo e Trimm (294) para o caso do níquel e que se relaciona com a diminuição da constante de equilíbrio de adsorção do hidrogénio por efeito do aumento de temperatura.

A imagem da Fotografia 44 é compatível com um mecanismo de gasificação envolvendo a difusão de carbono no ferro. À medida que o processo se desenrola, as partículas metálicas vão descendo no interior dos filamentos protegidas pelas paredes não gasificáveis à temperatura em consideração. Esta situação já foi representada esquematicamente na Figura 1.17 (410).

Os ensaios de gasificação com  $H_2$  R dos depósitos em níquel levam a concluir que o arrefecimento após a deposição provoca alguma desactivação.

Efectivamente, as velocidades máximas obtidas a aproximadamente 630°C são 70% das determinadas quando a temperatura de gasificação é estabilizada directamente a partir da temperatura de deposição.

Como já se salientou na secção 4.3.2 a propósito do ferro, o arrefecimento tem como consequência a precipitação de carbono dissolvido que vai bloquear os centros activos, diminuindo a actividade do níquel, e deve ser esta a justificação dos resultados encontrados.

#### 4.4.3 - Gasificação do carbono pirolítico

A gasificação do carbono pirolítico não é catalisada e, portanto, a sua reactividade é muito inferior à do carbono catalítico.

Quando se fez a sua gasificação com  $\text{CO}_2$  a temperatura programada, verificou-se que o processo só se iniciava a cerca de 1210 K e em presença de hidrogênio não se notou diminuição de peso até uma temperatura muito próxima de 1300 K (421).

As velocidades apresentadas na Figura 3.73 mostram também a baixa reactividade destes depósitos, até porque elas descem rapidamente para valores insignificantes quando a conversão é pouco maior do que 50%.

Na Tabela 4.4 comparam-se entre si as velocidades de gasificação do carbono filamentar e pirolítico a 1231 K e  $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ .

Tabela 4.4 - Relação entre as reactividades dos carbonos pirolítico e filamentar ( $T = 1231 \text{ K}$ ;  $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ )

Tipo de carbono	Metal	Velocidade de gasificação (mg/min)	Relação de reactividades
Pirolítico	Liga de Fe-Cr-Ni	$5,26 \times 10^{-2}$	—
Filamentar	Níquel	59,3*	1127
Filamentar	Ferro	74,8*	1422

\* Valores calculados por extrapolação com base nos parâmetros cinéticos determinados anteriormente.

Como se vê, a reactividade deste tipo de carbono é um pouco mais de três ordens de grandeza inferior à do carbono filamentar.

## CONCLUSÕES

- 1 - A decomposição de propileno em presença de folhas de níquel (a  $\approx 500^{\circ}\text{C}$ ) e de ferro (a  $\approx 560^{\circ}\text{C}$ ) conduz à formação de carbono catalítico, principalmente carbono filamentar. Neste processo, o primeiro daqueles metais é cerca de 50 vezes mais activo do que o segundo. A microanálise dos depósitos revelou a existência no seu seio de quantidades significativas de metal, concentrado na extremidade dos filamentos sob a forma de partículas com diâmetros próximos dos daqueles (inferiores a  $0,1\ \mu\text{m}$  no níquel e de  $0,5\ \mu\text{m}$  em média no ferro). Consequentemente, os depósitos são activos para formação subsequente de carbono, após separação dos respectivos substratos.
- 2 - As curvas de deposição têm uma evolução semelhante nos dois metais. Após um curto período de indução (inexistente no níquel), as velocidades aumentam, passam por um máximo e diminuem depois em consequência da formação de carbono encapsulante que desactiva parcialmente os catalisadores. Apenas se detectaram zonas de velocidade constante na deposição em níquel e na presença de hidrogénio de baixa pureza. A menor tendência para a desactivação é explicada pela grande eficiência das impurezas (oxigénio e vapor de água) para a remoção dos precursores do carbono encapsulante. Nos instantes iniciais, a quantidade de carbono formada varia proporcionalmente com o quadrado do tempo, o que foi interpretado em termos de uma velocidade constante de produção das cristalites responsáveis pelo desenvolvimento dos filamentos. Ao fim de alguns instantes, ela começa a diminuir e eventualmente acabará por se anular completamente.
- 3 - De acordo com algumas observações experimentais anteriores, as velocidades lineares de crescimento dos filamentos de carbono são tanto maiores quanto mais pequenas forem as partículas metálicas associadas. Isto não implica que suceda o mesmo com as velocidades mássicas (aumento de peso por unidade de tempo) para as quais, pelo contrário, pode obter-se uma relação inversa.
- 4 - Na ausência de hidrogénio, apenas se formam filamentos muito incipientes em algumas zonas dos rebordos de folhas de ferro e é impossível conseguir depósitos de grandeza apreciável. Por outro lado, se se interromper a admissão daquele gás mantendo apenas a do hidrocarboneto, as velocidades caem rapidamente para zero. A readmissão posterior do hidrogénio faz com que se reinicie o processo, embora a um nível de velocidades inferior. O papel do hidrogénio parece ser o de reagir com os intermediários que conduzem a for-

mas de carbono encapsulante capazes de desactivar o metal.

- 5 - No níquel, o carbono começa a desenvolver-se preferencialmente ao longo das fronteiras de grão, enquanto que no ferro tem mais tendência a formar-se em saliências existentes ao nível microscópico sobre as superfícies e que são promovidas pelo pré-tratamento com hidrogênio. Então, esta operação tem um efeito positivo no processo e faz diminuir os períodos de indução e aceleração e aumentar as velocidades nos instantes iniciais. Pelo contrário, após o mesmo tratamento no níquel não se observam quaisquer modificações estruturais importantes (nomeadamente nos limites de grão) e, de acordo com isso, a cinética da deposição não sofre nenhuma alteração evidente. Em folhas de ferro, o pré-tratamento com hidrogênio elimina ainda óxidos superficiais, contribuindo também deste modo para aumentar as velocidades de formação de carbono.
- 6 - Ao executar ciclos sucessivos de deposição/gasificação numa amostra de níquel observou-se um aumento gradual da sua rugosidade superficial no fim de cada um deles, em consequência da sinterização durante a gasificação das partículas metálicas originalmente na ponta dos filamentos. Isto traduz-se num aumento das velocidades de deposição no ciclo seguinte. A influência da rugosidade foi também verificada em folhas de ferro sujeitas a uma oxidação com dióxido de carbono seguida de redução. As velocidades de desenvolvimento de carbono nos períodos iniciais aumentaram consideravelmente em relação às folhas simplesmente reduzidas.
- 7 - A formação de carbono sobre FeO preparado por oxidação com dióxido de carbono de uma folha de ferro é inicialmente lenta, mas a respectiva velocidade aumenta sempre durante bastante tempo e tem um decréscimo pouco acentuado à direita do máximo, de tal forma que globalmente é possível depositar maiores quantidades do que directamente em folhas de ferro ao fim de tempos equivalentes. No entanto, estes resultados mostram que o óxido não parece ser um catalisador muito activo e é a sua transformação gradual em ferro metálico com uma área elevada que explica a sua grande eficiência.
- 8 - A temperaturas acima dos 800 °C predomina a deposição de carbono não catalítico com morfologia globular, processo para o qual se calculou uma energia de activação de 339 kJ/mol.
- 9 - Nos depósitos formados em níquel e ferro, foram identificados dois tipos de carbono por gasificação com variação linear de temperatura. O mais reactivo

foi associado ao carbono filamentosar e supõe-se que o outro tem origem, pelo menos parcialmente, no material que constitui a parede dos filamentos.

- 10 - O dióxido de carbono é um agente gasificante mais reactivo do que o hidrogênio, embora possa provocar a diminuição da actividade catalítica dos metais (nomeadamente o ferro) para a reacção ou mesmo desactivá-los completamente devido à oxidação. Contudo, a introdução de algum hidrogênio juntamente com o dióxido de carbono impede essa transformação, mantendo-se as elevadas velocidades de gasificação conseguidas com aquele gás.
- 11 - Desenvolveu-se um modelo matemático aplicável às reacções de gasificação com aumento linear de temperatura na ausência de limitações difusionais. As curvas de conversão e de velocidade dependem de três parâmetros adimensionais onde estão incluídas grandezas que têm directamente a ver com as condições experimentais usadas (pressão parcial do gás, quantidade inicial de carbono, velocidade de aquecimento e temperatura inicial do termograma) e que, portanto, devem ser sempre especificadas. O tratamento foi estendido ao caso do depósito conter dois tipos de carbono que reagem simultaneamente e independentemente, verificando-se ser necessária a introdução de mais um parâmetro (a fracção mássica inicial de um dos componentes). As simulações efectuadas permitiram mostrar que há situações em que a técnica da gasificação a temperatura programada não permite fazer a caracterização dos depósitos carbonados.
- 12 - As curvas de gasificação do carbono catalítico têm sempre um período inicial de aceleração relacionado com a remoção de carbono encapsulante, um período de velocidade constante e uma zona em que as velocidades diminuem. No sistema  $\text{CO}_2/\text{Fe}/\text{carbono}$  nota-se ainda um período final de aumento de peso, em consequência da oxidação do metal. Por outro lado, na gasificação a baixas temperaturas com  $\text{H}_2$  catalisada pelo ferro observa-se um segundo máximo relativo de velocidade à direita da zona em que ela é constante. Isto foi explicado pelo facto da hidrogenação do carbono menos reactivo se dar após eliminação quase completa da forma mais reactiva.
- 13 - Genericamente, as velocidades de gasificação são proporcionais à quantidade inicial de carbono até um certo valor limite, permanecendo constantes a partir desse ponto. De modo a justificar estes resultados, considerou-se que para além de um dado tamanho do depósito a concentração do metal diminua.

- 14 - Na presença de dióxido de carbono os metais podem ser desactivados por oxidação, mas enquanto que no níquel a referida transformação só deve ser importante às temperaturas mais pequenas consideradas, no ferro ela é termodinamicamente favorecida em toda a gama de temperaturas estudada.
- 15 - A gasificação com  $\text{CO}_2$  em níquel e ferro pode ser controlada pela difusão do carbono nos metais (ordens de reacção próximas de zero e energias de activação observadas praticamente iguais à soma das energias de activação da difusão com os calores de dissolução do carbono nos metais). No caso do hidrogénio a etapa controlante deve ser a reacção entre átomos de carbono e átomos de hidrogénio adsorvidos nas superfícies.
- 16 - A gasificação do carbono pirolítico é uma reacção não catalítica e, portanto, só se começa a dar a temperaturas bastante altas e com velocidades muito menores do que as da gasificação do carbono filamentar em qualquer um dos metais.



## BIBLIOGRAFIA

- 1 - J.J.Berzelius, *Jahresber.Chem.*, 15,237(1836).
- 2 - L.L.Hegedus, R.W.McCabe, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 23,377(1981).
- 3 - J.J.Carberry, *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw-Hill (1976).
- 4 - B.Delmon, *Appl.Catal.*, 15,1(1985).
- 5 - J.J.Carberry, *Chem.Technol.*, 4,124(1974).
- 6 - B.Delmon, G.F.Froment (eds.), *Catalyst Deactivation*, Elsevier (1980).
- 7 - J.L.Figueiredo (ed.), *Progress in Catalyst Deactivation*, NATO ASI Ser. E54, Martinus Nijhoff (1982).
- 8 - P.Forzatti, G.B.Ferraris, M.Morbidelli, S.Carrā, *La Chimica e L'Industria*, 63,575(1981); 63,663(1981); 63,810(1981).
- 9 - C.H.Bartholomew, *Chem.Eng.*, 91(23),96(1984).
- 10 - N.Pernicone, *Appl.Catal.*, 15,17(1985).
- 11 - C.H.Bartholomew, P.K.Agrawal, J.R.Katzer, em *Advances in Catalysis*, vol. 31, pág.135, Academic Press (1982).
- 12 - D.S.Thakur, M.G.Thomas, *Appl.Catal.*, 15,197(1985).
- 13 - D.L.Trimm, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 16,155(1977).
- 14 - R.T.K.Baker, P.S.Harris, em *Chemistry and Physics of Carbon*, vol.14, pág. 83, P.L.Walker Jr., P.A.Thrower (eds.), M.Dekker (1978).
- 15 - D.L.Trimm, *Appl.Catal.*, 5,263(1983).
- 16 - C.H.Bartholomew, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 24,67(1982).
- 17 - E.E.Wolf, F.Alfani, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 24,329(1982).
- 18 - J.B.Butt, R.M.Billimoria, ACS Symp.Series nº 72, pág.288, D.Luss, V. Weekman Jr. (eds.), American Chemical Society (1978).
- 19 - J.B.Butt, *Actas do 9º Simpósio Ibero-americano de Catálise*, pág.19, Lisboa (1984).
- 20 - J.W.Beeckman, G.F.Froment, *Ind.Eng.Chem.Fundam.*, 18,245(1979).
- 21 - J.W.Beeckman, G.F.Froment, *Chem.Eng. Science*, 35,805(1980).
- 22 - J.W.Beeckman, G.F.Froment, *Ind.Eng.Chem.Fundam.*, 21,243(1982).
- 23 - G.F.Froment, *Actas do 9º Simpósio Ibero-americano de Catálise*, pág. 80, Lisboa (1984).
- 24 - G.F.Froment, K.B.Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley (1979).
- 25 - B.Delmon, P.Gränge, em *Catalyst Deactivation*, pág.507, B.Delmon, G.F. Froment (eds.), Elsevier (1980).
- 26 - B.Delmon, P.Gränge, em *Progress in Catalyst Deactivation*, pág. 231, J.L. Figueiredo (ed.), Martinus Nijhoff (1982).

- 27 - G.A.Mills, S.Weller, E.B.Cornelius, *Actas do 2º Congresso Internacional de Catálise*, pág.2221, Technip, Paris (1961).
- 28 - S.E.Wanke, em *Progress in Catalyst Deactivation*, pág.341, J.L.Figueiredo (ed.), Martinus Nijhoff (1982).
- 29 - P.Wynblatt, N.A.Gjostein, *Progr.Solid State Chem.*, 9,21(1975).
- 30 - J.R.Rostrup-Nielsen, em *Progress in Catalyst Deactivation*, pág.127, J.L.Figueiredo (ed.), Martinus Nijhoff (1982).
- 31 - P.G.Menon, J.Prasad, *Actas do 6º Congresso Internacional de Catálise*, pág.1061, The Chemical Society, Londres (1977).
- 32 - C.F.Ng, G.A.Martin, *J.Catal.*, 54,384(1978).
- 33 - S.Johnson, R.J.Madix, *Surf.Sci.*, 103,361(1981).
- 34 - E.B.Maxted, em *Advances in Catalysis*, vol.3, pág.129, Academic Press (1951).
- 35 - D.L.Trimm, em *Progress in Catalyst Deactivation*, pág.3, J.L.Figueiredo (ed.), Martinus Nijhoff (1982).
- 36 - J.Oudar, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 22,171(1980).
- 37 - D.L.Trimm, em *Progress in Catalyst Deactivation*, pág.31, J.L.Figueiredo (ed.), Martinus Nijhoff (1982).
- 38 - *Carbon*, 20,445(1982).
- 39 - H.Wise, J.McCarty, J.Oudar, em *Deactivation and Poisoning of Catalysts*, pág.1, J.Oudar, H.Wise (eds.), Marcel Dekker (1985).
- 40 - D.L.Trimm, em *Deactivation and Poisoning of Catalysts*, pág.151, J.Oudar, H.Wise (eds.), Marcel Dekker (1985).
- 41 - G.F.Froment, em *Fouling of Heat Transfer Equipment*, pág.411, E.F.C. Somerscales, J.G.Knudsen (eds.), McGraw-Hill (1981).
- 42 - G.F.Froment, *Chem.Eng.Science*, 36,1271(1981).
- 43 - L.L.Ross, em *Pyrolysis-Theory and Industrial Practice*, pág.327, L.F. Albright, B.L.Crynes, W.H.Corcoran (eds.), Academic Press (1983).
- 44 - S.Ibarra, em *Pyrolysis-Theory and Industrial Practice*, pág.427, L.F. Albright, B.L.Crynes, W.H.Corcoran (eds.), Academic Press (1983).
- 45 - D.S.Newsome, H.P.Leftin, *Chem.Eng.Progress*, 76(5),76(1980).
- 46 - C.M.Schillmoller, U.W.van den Bruck, *Hydrocarbon Processing*, 63(12),55 (1984).
- 47 - C.M.Schillmoller, *Hydrocarbon Processing*, 64(9),101(1985).
- 48 - J.L.Figueiredo, em *Progress in Catalyst Deactivation*, pág. 45, J.L. Figueiredo (ed.), Martinus Nijhoff (1982).
- 49 - D.L.Trimm, em *Progress in Catalyst Deactivation*, pág.65, J.L.Figueiredo (ed.), Martinus Nijhoff (1982).
- 50 - K.M.Sundaram, G.F.Froment, *Chem.Eng.Science*, 34,635(1979).
- 51 - K.M.Sundaram, P.S.van Damme, G.F.Froment, *AIChE Journal*, 27,946(1981).

- 52 - A.Mol, em *Pyrolysis - Theory and Industrial Practice*, pág.451, L.F. Albright, B.L.Crynes, W.H.Corcoran (eds.), Academic Press (1983).
- 53 - J.C.Heiman, em *Pyrolysis - Theory and Industrial Practice*, pág.365, L.F. Albright, B.L.Crynes, W.H.Corcoran (eds.), Academic Press (1983).
- 54 - B.Lohr, H.Dittman, *Oil Gas J.*, 76(20),63(1978).
- 55 - L.J.McPherson, *Oil Gas J.*, 82(37),139(1984).
- 56 - D.L.Trimm, *Chem.Eng.Proces.*, 18,137(1984).
- 57 - F.W.Tsai, S.C.Che, R.G.Minet, *Hydrocarbon Processing*, 64(8),41(1985).
- 58 - C.M.Schillmoller, *Chem.Eng.*, 93(1),83(1986).
- 59 - S.T.Sie, em *Catalyst Deactivation*, pág. 545, B.Delmon, G.F.Froment (eds.), Elsevier (1980).
- 60 - R.N.Cimbalo, R.L.Foster, J.S.Wachtel, *Oil Gas J.*, 70(20),112(1972).
- 61 - E.T.Habib Jr., H.Owen, P.W.Synder, C.W.Streed, P.B.Venuto, *Ind.Eng.Chem. Prod.Res.Dev.*, 16,291(1977).
- 62 - P.B.Venuto, E.T.Habib Jr., *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 18,1(1978).
- 63 - C.N.Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill (1980).
- 64 - P.J.Denny, M.V.Twigg, em *Catalyst Deactivation*, pág.577, B.Delmon, G.F. Froment (eds.), Elsevier (1980).
- 65 - C.G.Hill Jr., *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*, John Wiley (1977).
- 66 - J.R.Rostrup-Nielsen, em *Progress in Catalyst Deactivation*, pág.209, J.L. Figueiredo (ed.), Martinus Nijhoff (1982).
- 67 - S.P.S.Andrew, *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.*, 8,321(1969).
- 68 - J.R.Rostrup-Nielsen, *J.Catal.*, 33,184(1974).
- 69 - P.B.Tøttrup, B.Nielsen, *Hydrocarbon Processing*, 61(3),89(1982).
- 70 - T.Borowiecki, *Appl.Catal.*, 10,273(1984).
- 71 - J.R.Rostrup-Nielsen, *J.Catal.*, 27,343(1972).
- 72 - P.K.Bajpai, N.N.Bakhshi, L.Dan-Chu, J.F.Nathews, *Canad.J.Chem.Eng.*, 60, 613(1982).
- 73 - C.A.Bernardo, I.Alstrup, J.R.Rostrup-Nielsen, *J.Catal.*, 96,517(1985).
- 74 - J.R.Rostrup-Nielsen, L.J.Christiansen, *Actas do 6º Simpósio Ibero-americano de Catálise*, pág.1615, Rio de Janeiro (1978).
- 75 - P.K.Agrawal, W.D.Fitzharris, J.R.Katzer, em *Catalyst Deactivation*, pág. 179, B.Delmon, G.F.Froment (eds.), Elsevier (1980).
- 76 - J.R.Rostrup-Nielsen, em *Catalysis, Science and Technology*, pág.1, J.R. Anderson, M.Boudart (eds.), Springer-Verlag (1984).
- 77 - J.R.Rostrup-Nielsen, *J.Catal.*, 85,31(1984).
- 78 - D.C.Gardner, C.H.Bartholomew, *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.*, 20,80(1981).
- 79 - A.D.Moeller, C.H.Bartholomew, *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.*, 21,390(1982).
- 80 - J.P.Franck, G.Martino, em *Progress in Catalyst Deactivation*, pág.355, J. L.Figueiredo (ed.), Martinus Nijhoff (1982).

- 81 - J.Barbier, G.Corro, Y.Zhang, J.P.Bournville, J.P.Franck, *Appl.Catal.*, 16,169(1985).
- 82 - R.W.Coughlin, K.Kawakami, A.Hasan, *J.Catal.*, 88,150(1984).
- 83 - R.W.Coughlin, A.Hasan, K.Kawakami, *J.Catal.*, 88,163(1984).
- 84 - M.H.Back, R.A.Back, em *Pyrolysis - Theory and Industrial Practice*, pág. 1, L.F.Albright, B.L.Crynes, W.H.Corcoran (eds.), Academic Press (1983).
- 85 - C.F.McConnell, B.D.Head, em *Pyrolysis - Theory and Industrial Practice*, pág.25, L.F.Albright, B.L.Crynes, W.H.Corcoran (eds.), Academic Press (1983).
- 86 - S.Nowak, H.Günschel, em *Pyrolysis - Theory and Industrial Practice*, pág. 277, L.F.Albright, B.L.Crynes, W.H.Corcoran (eds.), Academic Press (1983).
- 87 - S.J.Harris, A.M.Weiner, *Ann.Rev.Phys.Chem.*, 36,31(1985).
- 88 - T.Sakai, em *Pyrolysis - Theory and Industrial Practice*, pág.89, L.F. Albright, B.L.Crynes, W.H.Corcoran (eds.), Academic Press (1983).
- 89 - D.L.Trimm, em *Pyrolysis - Theory and Industrial Practice*, pág.203, L.F. Albright, B.L.Crynes, W.H.Corcoran (eds.), Academic Press (1983).
- 90 - P.S.Virk, L.E.Chambers, H.N.Woebcke, em *Coal Gasification*, Adv. in Chemistry Series nº 131, pág.237, L.G.Massey (ed.), American Chemical Society (1974).
- 91 - A.I.La Cava, Tese de Doutorado, Universidade de Londres (1977).
- 92 - H.B.Palmer, C.F.Cullis, em *Chemistry and Physics of Carbon*, vol.1, pág. 266, P.L.Walker Jr. (ed.), M.Dekker (1965).
- 93 - J.D.Brooks, G.H.Taylor, em *Chemistry and Physics of Carbon*, vol.4, pág. 243, P.L.Walker Jr. (ed.), M.Dekker (1968).
- 94 - J.C.Bokros, em *Chemistry and Physics of Carbon*, vol.5, pág.1, P.L.Walker Jr. (ed.), M.Dekker (1969).
- 95 - E.Fitzer, K.Mueller, W.Shaefer, em *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 7, pág.237, P.L.Walker Jr. (ed.), M.Dekker (1971).
- 96 - P.A.Tesner, *Disc.Faraday Soc.*, 7,104(1973).
- 97 - J.Lahaye, G.Prado, J.B.Donnet, *Carbon*, 12,27(1974).
- 98 - R.O.Grisdale, *J.Appl.Phys.*, 24,1082(1953).
- 99 - J.Lahaye, P.Badie, J.Ducret, *Carbon*, 15,87(1977).
- 100 - C.J.Chen, M.H.Back, *Carbon*, 17,175(1979).
- 101 - M.J.Graff, L.F.Albright, *Carbon*, 20,319(1982).
- 102 - S.C.Graham, J.B.Homer, J.L.Rosenfeld, *Actas do 2º Simpósio Europeu de Combustão*, pág.374,Orleães (1975).
- 103 - A.I.La Cava, D.L.Trimm, *Carbon*, 16,505(1978).
- 104 - M.A.Ghaly, B.L.Crynes, em *Industrial and Laboratory Pyrolysis*, ACS Symp. Series nº 32, pág.218, L.F.Albright, B.L.Crynes (eds.), American Chemical Society (1976).

- 105 - J.J.Dunkleman, L.F.Albright, em *Industrial and Laboratory Pyrolysis*, ACS Symp.Series nº 32, pág.241, L.F.Albright, B.L.Crynes (eds.), American Chemical Society (1976).
- 106 - J.J.Dunkleman, L.F.Albright, em *Industrial and Laboratory Pyrolysis*, ACS Symp.Series nº 32, pág.261, L.F.Albright, B.L.Crynes (eds.), American Chemical Society (1976).
- 107 - C.H.Tsai, L.F.Albright, em *Industrial and Laboratory Pyrolysis*, ACS Symp.Series nº 32, pág.274, L.F.Albright, B.L.Crynes (eds.), American Chemical Society (1976).
- 108 - S.M.Brown, L.F.Albright, em *Industrial and Laboratory Pyrolysis*, ACS Symp.Series nº 32, pág.296, L.F.Albright, B.L.Crynes (eds.), American Chemical Society (1976).
- 109 - Y.Nishiyama, Y.Tamai, *Chemtech*, 10,680(1980).
- 110 - A.Holmen, O.A.Lindvag, D.L.Trimm, em *Coke formation on metal surfaces*, ACS Symp.Series nº 202, pág.45, L.F.Albright, R.T.K.Baker (eds.), American Chemical Society (1982).
- 111 - L.F.Albright, C.H.Tsai, em *Pyrolysis - Theory and Industrial Practice*, pág.233, L.F.Albright, B.L.Crynes, W.H.Corcoran (eds.), Academic Press (1983).
- 112 - J.L.Kaae, *Carbon*, 23,665(1985).
- 113 - J.F.Le Page, J.Cosyns, P.Courty, E.Freund, J.P.Franck, Y.Jacquin, B.Juguin, C.Marcilly, G.Martino, J.Miquel, R.Montarnal, A.Sugier, H.van Landeghem, *Catalyse de Contact*, Technip (1978).
- 114 - B.C.Gates, J.R.Katzer, G.C.A.Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill (1979).
- 115 - N.Émanuel, D.Knorre, *Cinétique Chimique*, MIR (1975).
- 116 - D.L.Trimm, C.J.Turner, *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, 31,195(1981).
- 117 - C.Barre, E.Chahvekilian, R.Dumon, *Hydrocarbon Processing*, 55(11),176 (1976).
- 118 - C.Rebick, em *Pyrolysis - Theory and Industrial Practice*, pág.69, L.F.Albright, B.L.Crynes, W.H.Corcoran (eds.), Academic Press (1983).
- 119 - D.Depeyre, C.Flicoteaux, B.Blouri, J.G.Ossebi, *Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev.*, 24,920(1985).
- 120 - D.E.Brown, J.T.K.Clark, A.I.Foster, J.J.McCarroll, M.L.Sims, em *Coke formation on metal surfaces*, ACS Symp.Series nº 202, pág. 23, L.F.Albright, R.T.K.Baker (eds.), American Chemical Society (1982).
- 121 - L.F.Albright, C.F.McConnell, K.Welther, em *Thermal Hydrocarbon Chemistry*, Adv.in Chemistry Series nº 183, pág.175, A.G.Oblad, H.G.Davis, T.R.Eddinger (eds.), American Chemical Society (1979).

- 122 - L.F.Albright, Y.H.C.Yu, em *Thermal Hydrocarbon Chemistry*, Adv.in Chemistry Series nº 183, pág.193, A.G.Oblad, H.G.Davis, T.R.Eddinger (eds.), American Chemical Society (1979).
- 123 - D.Depeyre, C.Flicoteaux, C.Chardaire, *Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev.*,24, 1251(1985).
- 124 - L.F.Albright, C.F.McConnell, em *Thermal Hydrocarbon Chemistry*, Adv.in Chemistry Series nº 183, pág.205, A.G.Oblad, H.G.Davis, T.R.Eddinger (eds.), American Chemical Society (1979).
- 125 - J.C.Marek, L.F.Albright, em *Coke formation on metal surfaces*, ACS Symp. Series nº 202, pág.123, L.F.Albright, R.T.K.Baker (eds.), American Chemical Society (1982).
- 126 - Y.T.Shah, E.B.Stuart, K.D.Sheth, *Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev.*,15,518(1976).
- 127 - H.J.Grabke, R.Möller, A.Schnaas, *Werkstoffe und Korrosion*,30,794(1979).
- 128 - D.L.Trimm, C.J.Turner, *J.Chem.Tech.Biotechnol.*,31,285(1981).
- 129 - D.L.Trimm, A.Holmen, O.Lindvag, *J.Chem.Tech.Biotechnol.*,31,311(1981).
- 130 - M.Bajus, V.Vesely, J.Baxa, P.A.Leclercq, J.A.Rijks, *Ind.Eng.Chem.Prod. Res.Dev.*,20,741(1981).
- 131 - K.Ohla, H.J.Grabke, *Werkstoffe und Korrosion*,33,341(1982).
- 132 - J.C.Marek, L.F.Albright, em *Coke formation on metal surfaces*, ACS Symp. Series nº 202, pág.151, L.F.Albright, R.T.K.Baker (eds.), American Chemical Society (1982).
- 133 - M.J.Bennett, G.H.Chaffey, B.L.Myatt, D.R.V.Silvester, em *Coke formation on metal surfaces*, ACS Symp.Series nº 202, pág.223, L.F.Albright, R.T.K.Baker (eds.), American Chemical Society (1982).
- 134 - G.W.Horsley, J.A.Cairns, *Appl.of Surf.Sci.*,18,273(1984).
- 135 - G.M.Panchenkov, V.P.Lebedev, *Chemical Kinetics and Catalysis*, MIR (1976).
- 136 - A.I.La Cava, E.D.Fernandez-Raone, M.Caraballo, em *Coke formation on metal surfaces*, ACS Symp.Series nº 202, pág.109, L.F.Albright, R.T.K.Baker (eds.), American Chemical Society (1982).
- 137 - A.I.La Cava, C.A.Bernardo, D.L.Trimm, *Carbon*,20,219(1982).
- 138 - J.H.Kaspersma, R.H.Shay, *Metallurgical Trans.B*,13B,267(1982).
- 139 - J.L.Figueiredo, Tese de Doutorado, Universidade de Londres (1975).
- 140 - R.A.Cabrol, A.Oberlin, *J.Catal.*,89,256(1984).
- 141 - J.Laine, J.Brito, F.Severino, *Appl.Catal.*,15,333(1985).
- 142 - D.Espinat, H.Dexpert, E.Freund, G.Martino, M.Couzi, P.Lespade, F.Cruege, *Appl.Catal.*,16,343(1985).
- 143 - C.G.Myers, W.H.Lang, P.B.Weisz, *Ind.Eng.Chem.*,53,299(1961).
- 144 - J.Barbier, P.Marecot, N.Martin, L.Elassal, R.Maurel, em *Catalyst Deactivation*, pág.53, B.DeImon, G.F.Froment (eds.), Elsevier (1980).

- 145 - N.S.Figoli, J.N.Beltramini, A.F.Barra, E.E.Martinelli, M.R.Sad, J.M. Parera, em *Coke formation on metal surfaces*, ACS Symp.Series nº 202, pág.239, L.F.Albright, R.T.K.Baker (eds.), American Chemical Society (1982).
- 146 - N.S.Figoli, J.N.Beltramini, E.E.Martinelli, M.R.Sad, J.M.Parera, *Appl. Catal.*, 5,19(1983).
- 147 - J.M.Parera, N.S.Figoli, E.M.Traffano, J.N.Beltramini, E.E.Martinelli, *Appl. Catal.*, 5,33(1983).
- 148 - J.Barbier, G.Corro, Y.Zhang, J.P.Bournonville, J.P.Franck, *Appl. Catal.*, 13,245(1985).
- 149 - J.N.Beltramini, R.A.Cabrol, E.J.Churin, N.S.Figoli, E.E.Martinelli, J. M.Parera, *Appl. Catal.*, 17,65(1985).
- 150 - W.G.Appleby, J.W.Gibson, G.M.Good, *Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev.*, 1,102 (1962).
- 151 - J.Bilbao, A.T.Aguayo, J.M.Arandes, *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.*, 24,531 (1985).
- 152 - J.Barbier, L.Elassal, N.S.Gnep, M.Guisnet, W.Molina, Y.R.Zhang, J.P. Bournonville, J.P.Franck, *Bull.Soc.Chim.France*, I-250 (1984).
- 153 - A.W.Scaroni, R.G.Jenkins, P.L.Walker Jr., *Appl. Catal.*, 14,173(1985).
- 154 - L.D.Rollmann, D.E.Walsh, em *Progress in Catalyst Deactivation*, pág.81, J.L.Figueiredo (ed.), Martinus Nijhoff (1982).
- 155 - K.W.McLaughlin, R.G.Anthony, *AIChE Journal*, 31,927(1985).
- 156 - M.Guisnet, P.Magnoux, C.Canaff, em *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*, pág.131, R.Setton (ed.), Reidel (1986).
- 157 - L.S.Lobo, D.L.Trimm, *Rev.Port.Química*, 19,350(1977).
- 158 - A.M.Brown, M.P.Hill, em *Coke formation on metal surfaces*, ACS Symp. Series nº 202, pág.193, L.F.Albright, R.T.K.Baker (eds.), American Chemical Society (1982).
- 159 - C.A.Johnson, K.M.Thomas, *Fuel*, 63,1073(1984).
- 160 - T.Baird, *Fuel*, 63,1081(1984).
- 161 - F.J.Derbyshire, A.E.Presland, D.L.Trimm, *Carbon*, 10,114(1972).
- 162 - P.S.Harris, R.T.K.Baker, R.A.Birch, *Carbon*, 11,531(1973).
- 163 - R.T.K.Baker, P.S.Harris, J.Henderson, R.B.Thomas, *Carbon*, 13,17(1975).
- 164 - F.J.Derbyshire, A.E.Presland, D.L.Trimm, *Carbon*, 13,111(1975).
- 165 - F.J.Derbyshire, D.L.Trimm, *Carbon*, 13,189(1975).
- 166 - A.M.Emsley, M.P.Hill, *Carbon*, 15,205(1977).
- 167 - R.T.K.Baker, F.S.Feates, P.S.Harris, *Carbon*, 10,93(1972).
- 168 - R.T.K.Baker, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 19,161(1979).
- 169 - G.D.Renshaw, C.Roscoe, P.L.Walker Jr., *J.Catal.*, 18,164(1970).
- 170 - R.T.K.Baker, G.R.Gadsby, R.B.Thomas, R.J.Waite, *Carbon*, 13,211(1975).

- 171 - E.Boellaard, P.K.Bokx, A.J.Kock, J.W.Geus, *J.Catal.*, 96,481(1985).
- 172 - R.T.K.Baker, M.A.Barber, P.S.Harris, F.S.Feates, R.J.Waite, *J.Catal.*, 26,51(1972).
- 173 - R.T.K.Baker, P.S.Harris, R.B.Thomas, R.J.Waite, *J.Catal.*, 30,86(1973).
- 174 - P.B.Tøttrup, *J.Catal.*, 42,29(1976).
- 175 - M.Audier, M.Coulon, L.Bonnetain, *Carbon*, 21,99(1983).
- 176 - A.Sacco Jr., P.Thacker, T.N.Chang, A.T.Chiang, *J.Catal.*, 85,224(1984).
- 177 - I.Stewart, M.J.Tricker, J.A.Cairns, *J.Catal.*, 94,360(1985).
- 178 - J.R.Bradley, Y.L.Chen., H.W.Sturner, *Carbon*, 23,715(1985).
- 179 - A.Sacco Jr., R.C.Reid, *Carbon*, 17,459(1979).
- 180 - A.P.Sommen, F.Stoop, K.van der Wiele, *Appl.Catal.*, 14,277(1985).
- 181 - C.W.Keep, R.T.K.Baker, J.A.France, *J.Catal.*, 47,232(1977).
- 182 - J.Deken, P.G.Menon, G.F.Froment, G.Haemers, *J.Catal.*, 70,225(1981).
- 183 - J.G.McCarty, H.Wise, *J.Catal.*, 57,406(1979).
- 184 - P.W.Wentrcek, J.G.McCarty, C.M.Ablow, H.Wise, *J.Catal.*, 61,232(1980).
- 185 - J.G.McCarty, P.Y.Hou, D.Sheridan, H.Wise, em *Coke formation on metal surfaces*, ACS Symp.Series n<sup>o</sup> 202, pág.253, L.F.Albright, R.T.K.Baker (eds.), American Chemical Society (1982).
- 186 - C.W.Keep, S.Terry, M.Wells, *J.Catal.*, 66,451(1980).
- 187 - P.R.Wentrcek, B.J.Wood, H.Wise, *J.Catal.*, 43,363(1976).
- 188 - M.Araki, V.Ponec, *J.Catal.*, 44,439(1976).
- 189 - B.A.Sexton, G.A.Somorjai, *J.Catal.*, 46,167(1977).
- 190 - W.A.van Barneveld, V.Ponec, *J.Catal.*, 51,426(1978).
- 191 - J.A.Rabo, A.P.Risch, M.L.Poutsma, *J.Catal.*, 53,295(1978).
- 192 - V.Ponec, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 18,151(1978).
- 193 - P.Biloen, J.N.Helle, W.M.Sachtler, *J.Catal.*, 58,95(1979).
- 194 - D.W.Goodman, R.D.Kelley, T.E.Madey, J.M.White, *J.Catal.*, 64,479(1980).
- 195 - S.van Ho, P.Harriott, *J.Catal.*, 64,272(1980).
- 196 - D.C.Gardner, C.H.Bartholomew, *Ind.Eng.Chem.Fundam.*, 20,229(1981).
- 197 - H.P.Bonzel, H.J.Krebs, *Surf.Sci.*, 117,639(1982).
- 198 - J.P.Reymond, P.Mériaudeau, S.J.Teichner, *J.Catal.*, 75,39(1982).
- 199 - D.J.Dwyer, J.H.Hardenbergh, *J.Catal.*, 87,66(1984).
- 200 - R.E.Hayes, W.J.Thomas, K.E.Hayes, *J.Catal.*, 92,312(1985).
- 201 - J.R.Rostrup-Nielsen, K.Pedersen, *J.Catal.*, 59,395(1979).
- 202 - H.H.Gierlich, M.Fremery, A.Skov, J.R.Rostrup-Nielsen, em *Catalyst Deactivation*, pág.459, B.Delmon, G.F.Froment (eds.), Elsevier (1980).
- 203 - R.M.Bowman, C.H.Bartholomew, *Appl.Catal.*, 7,179(1983).
- 204 - S.D.Jackson, S.J.Thomson, G.Webb, *J.Catal.*, 70,249(1981).
- 205 - M.Audier, A.Oberlin, M.Oberlin, M.Coulon, L.Bonnetain, *Carbon*, 19,217(1981).

- 206 - R.E.Hayes, K.J.Ward, K.E.Hayes, *Appl.Catal.*, 20,123(1986).
- 207 - C.Mirodatos, H.Praliaud, M.Primet, *Actas do 9º Simpósio Ibero-americano de Catálise*, pág.571, Lisboa (1984).
- 208 - P.K.Bokx, A.J.Kock, E.Boellaard, W.Klop, J.W.Geus, *J.Catal.*, 96,454 (1985).
- 209 - A.J.Kock, P.K.Bokx, E.Boellaard, W.Klop, J.W.Geus, *J.Catal.*, 96,468 (1985).
- 210 - J.L.Figueiredo, *Actas do Simpósio Internacional FUNCAT COGAS*, pág.144, Rolduc (1986).
- 211 - J.van Doorn, R.C.Verheul, L.Singoredjo, J.A.Moulijn, *Actas do Simpósio Internacional FUNCAT COGAS*, pág.159, Rolduc (1986).
- 212 - E.Kieffer, H.S.van der Baan, *Appl.Catal.*, 3,245(1982).
- 213 - K.B.Jensen, F.E.Massoith, *J.Catal.*, 92,109(1985).
- 214 - L.S.Lobo, Tese de Doutorado, Universidade de Londres (1971).
- 215 - L.S.Lobo, D.L.Trimm, J.L.Figueiredo, *Actas do 5º Congresso Internacional de Catálise*, pág.1125, North Holland, Amesterdão (1973).
- 216 - Y.Nishiyama, Y.Tamai, *J.Catal.*, 33,98(1974).
- 217 - C.A.Bernardo, L.S.Lobo, *J.Catal.*, 37,267(1975).
- 218 - J.Rostrup-Nielsen, D.L.Trimm, *J.Catal.*, 48,155(1977).
- 219 - B.J.Cooper, D.L.Trimm, *J.Catal.*, 62,35(1980).
- 220 - M.Audier, M.Coulon, L.Bonnetain, *Carbon*, 21,105(1983).
- 221 - T.Baird, J.R.Fryer, B.Grant, *Carbon*, 12,591(1974).
- 222 - A.Oberlin, M.Endo, T.Koyama, *J.Crystal Growth*, 32,335(1976).
- 223 - T.A.Massaró, E.E.Petersen, *J.Appl.Phys.*, 42,5534(1971).
- 224 - T.Baird, *Carbon*, 15,379(1977).
- 225 - S.D.Robertson, *Carbon*, 10,221(1972).
- 226 - T.Baird, J.R.Fryer, B.Grant, *Nature*, 233,329(1971).
- 227 - E.L.Evans, J.M.Thomas, P.A.Thrower, P.L.Walker Jr., *Carbon*, 11,441(1973).
- 228 - C.Bernardo, L.S.Lobo, *Carbon*, 14,287(1976).
- 229 - R.T.K.Baker, J.R.Alonzo, J.A.Dumesic, D.J.Yates, *J.Catal.*, 77,74(1982).
- 230 - R.T.K.Baker, G.R.Gadsby, S.Terry, *Carbon*, 13,245(1975).
- 231 - R.T.Yang, K.L.Yang., *J.Catal.*, 90,194(1984).
- 232 - R.T.Yang, K.L.Yang, *J.Catal.*, 93,182(1985).
- 233 - W.L.Holstein, M.Boudart, *Lat.Am.J.Chem.Eng.Appl.Chem.* (no prelo).
- 234 - T.Wada, H.Wada, J.F.Elliott, J.Chipman, *Metallurgical Trans.*, 2,2199 (1971).
- 235 - M.Audier, M.Coulon, *Carbon*, 23,317(1985).
- 236 - A.Sacco Jr., J.C.Caulmare, em *Coke formation on metal surfaces*, ACS Symp. Series nº 202, pág.177, L.F.Albright, R.T.K.Baker (eds.), American Chemical Society (1982).

- 237 - M.P.Manning, J.E.Garmirian, R.C.Reid, *Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev.*, 21, 404(1982).
- 238 - J.Chipman, *Metallurgical Trans.*, 3,55(1972).
- 239 - S.R.Shatynski, *Oxidation of Metals*, 15,105(1979).
- 240 - R.T.K.Baker, D.J.Yates, J.A.Dumesic, em *Coke formation on metal surfaces*, ACS Symp.Series nº 202, pág.1, L.F.Albright, R.T.K.Baker (eds.), American Chemical Society (1982).
- 241 - B.J.Cooper, D.L.Trimm, *Actas da 5ª Conferência Internacional do Carbono e da Grafite*, pág.768, Londres (1978).
- 242 - R.T.K.Baker, R.D.Sherwood, *J.Catal.*, 95,101(1985).
- 243 - M.Audier, Tese de Doutorado, Universidade de Grenoble (1980).
- 244 - A.H.Cottrell, *Introdução à Metalurgia*, Fundação Calouste Gulbenkian (1982).
- 245 - G.Sundararajan, P.G.Shewmon, *Metallurgical Trans.A*, 12A,1761(1981).
- 246 - J.C.Li, C.G.Park, S.M.Ohr, *Scripta Metallurgica*, 20,371(1986).
- 247 - Y.Nishiyama, Y.Tamai, *J.Catal.*, 45,1(1976).
- 248 - J.L.Figueiredo, D.L.Trimm, *J.Appl.Chem.Biotechnol.*, 28,611(1978).
- 249 - J.Galuszka, M.H.Back, *Carbon*, 22,141(1984).
- 250 - J.R.Bradley, G.G.Tibbetts, *Carbon*, 23,423(1985).
- 251 - D.A.Cadenhead, N.J.Wagner, em *Experimental methods in catalytic research*, vol. II, pág.223, R.B.Anderson, P.T.Dawson (eds.), Academic Press (1976).
- 252 - R.T.K.Baker, P.S.Harris, *J.Phys.E.Sci.Instrum.*, 5,793(1972).
- 253 - L.S.Lobo, D.L.Trimm, *J.Catal.*, 29,15(1973).
- 254 - Y.Nishiyama, Y.Tamai, *Carbon*, 14,13(1976).
- 255 - J.L.Figueiredo, D.L.Trimm, *Actas da 4ª Conferência Internacional do Carbono e da Grafite*, pág.314, Londres (1974).
- 256 - A.I.La Cava, E.D.Fernandez-Raone, L.L.Isaacs, M.Caraballo, em *Coke formation on metal surfaces*, ACS Symp.Series nº 202, pág.89, L.F.Albright, R.T.K.Baker (eds.), American Chemical Society (1982).
- 257 - J.L.Figueiredo, D.L.Trimm, *Rev.Port.Química*, 19,363(1977).
- 258 - L.S.Lobo, D.L.Trimm, *Nature*, 234,15(1971).
- 259 - C.A.Bernardo, D.L.Trimm, *Actas da 5ª Conferência Internacional do Carbono e da Grafite*, pág.780, Londres (1978).
- 260 - K.Natesan, T.F.Kassner, *Metallurgical Trans.*, 4,2557(1973).
- 261 - C.A.Bernardo, Tese de Doutorado, Universidade de Londres (1978).
- 262 - H.H.Podgurski, J.T.Kummer, T.W.Witt, P.H.Emmett, *J.Amer.Chem.Soc.*, 72, 5382(1950).
- 263 - M.Audier, M.Coulon, L.Bonnetain, *Carbon*, 21,93(1983).
- 264 - F.V.Nolfi, P.G.Shewman, J.S.Foster, *Metallurgical Trans.*, 1,2291(1970).

- 265 - A.E.Lord, D.N.Beshers, *Trans.Met.Soc.AIME*, 239,680(1967).
- 266 - C.A.Bernardo, D.L.Trimm, *Carbon*, 14,225(1976).
- 267 - D.R.Kahn, E.E.Petersen, G.A.Somorjai, *J.Catal.*, 34,294(1974).
- 268 - T.Borowiecki, *Appl.Catal.*, 4,223(1982).
- 269 - N.Yoshida, N.Matsumoto, S.Kishimoto, *J.Catal.*, 92,177(1985).
- 270 - A.D.van Langeveld, F.C.van Delft, V.Ponec, *Surf.Sci.*, 134,665(1983).
- 271 - H.C.Dibbern, P.Olesen, J.R.Rostrup-Nielsen, P.B.Tøttrup, N.R.Udengaard, *Hydrocarbon Processing*, 65(1),71(1986).
- 272 - J.M.Parera, R.J.Verderone, C.L.Pieck, E.M.Traffano, *Appl.Catal.*, 23,15 (1986).
- 273 - W.Karcher, P.Glaude, *Carbon*, 9,617(1971).
- 274 - R.T.K.Baker, J.J.Chludzinski, *J.Catal.*, 64,464(1980).
- 275 - R.T.K.Baker, J.J.Chludzinski, J.A.Dumesic, *J.Catal.*, 93,312(1985).
- 276 - C.H.Bartholomew, G.D.Weatherbee, G.A.Jarvi, *Chem.Eng.Commun.*, 5,125 (1980).
- 277 - G.M.Smith, D.J.Young, D.L.Trimm, *Oxidation of Metals*, 18,229(1982).
- 278 - P.Tomaszewicz, P.R.Jackson, D.L.Trimm, D.J.Young, *J.of Materials Science*, 20,4035(1985).
- 279 - K.H.Crandall, em *Earth resources*, p̄ag.129, C.F.Park Jr. (ed.), U.S. Information Agency (1973).
- 280 - C.G.Ball, em *Earth resources*, p̄ag.153, C.F.Park Jr. (ed.), U.S. Information Agency (1973).
- 281 - D.Hebden, H.J.Stroud, em *Chemistry of Coal Utilization*, p̄ag.1599, M.A. Elliott (ed.), John Wiley (1981).
- 282 - P.L.Walker Jr., em *Carbon and Coal Gasification*, p̄ag.3, J.L.Figueiredo, J.A.Moulijn (eds.), Martinus Nijhoff (1986).
- 283 - K.H.van Heek, em *Carbon and Coal Gasification*, p̄ag.383, J.L.Figueiredo, J.A.Moulijn (eds.), Martinus Nijhoff (1986):
- 284 - K.H.van Heek, em *Carbon and Coal Gasification*, p̄ag. 403, J.L.Figueiredo, J.A.Moulijn (eds.), Martinus Nijhoff (1986).
- 285 - K.M.Thomas, em *Carbon and Coal Gasification*, p̄ag.439, J.L.Figueiredo, J.A.Moulijn (eds.), Martinus Nijhoff (1986).
- 286 - K.J.Hüttlinger, A.Michenfelder, em *Carbon and Coal Gasification*, p̄ag.485, J.L.Figueiredo, J.A.Moulijn (eds.), Martinus Nijhoff (1986).
- 287 - H.Marsh, em *Carbon and Coal Gasification*, p̄ag.511, J.L.Figueiredo, J.A. Moulijn (eds.), Martinus Nijhoff (1986).
- 288 - N.C.Nahas, *Fuel*, 62,239(1983).
- 289 - T.Wigmans, em *Carbon and Coal Gasification*, p̄ag.559, J.L.Figueiredo, J.A. Moulijn (eds.), Martinus Nijhoff (1986).

- 290 - F.R.Reinoso, em *Carbon and Coal Gasification*, pág.601, J.L.Figueiredo, J.A.Moulijn (eds.), Martinus Nijhoff (1986).
- 291 - D.L.Trimm, em *Carbon and Coal Gasification*, pág.523, J.L.Figueiredo, J.A.Moulijn (eds.), Martinus Nijhoff (1986).
- 292 - D.L.Trimm, em *Carbon and Coal Gasification*, pág.543, J.L.Figueiredo, J.A.Moulijn (eds.), Martinus Nijhoff (1986).
- 293 - D.L.Trimm, em *Catalysis*, vol. 4, pág.210, C.Kemball, D.A.Dowden (eds.), The Royal Society of Chemistry (1981).
- 294 - C.A.Bernardo, D.L.Trimm, *Carbon*, 17, 115(1979).
- 295 - M.J.Bennett, J.B.Price, em *Coke formation on metal surfaces*, ACS Symp. Series nº 202, pág.59, L.F.Albright, R.T.K.Baker (eds.), American Chemical Society (1982).
- 296 - T.Y.Yan, M.P.Rosynek, em *Coke formation on metal surfaces*, ACS Symp. Series nº 202, pág.283, L.F.Albright, R.T.K.Baker (eds.), American Chemical Society (1982).
- 297 - F.D.Rossini (ed.), *Selected values of properties of hydrocarbons and related compounds*, API Research Project 44 (1958).
- 298 - O.A.Hougen, K.M.Watson, R.A.Ragatz, *Chemical Process Principles*, John Wiley (1954).
- 299 - F.Kapteijn, J.A.Moulijn, em *Carbon and Coal Gasification*, pág.291, J.L.Figueiredo, J.A.Moulijn (eds.), Martinus Nijhoff (1986).
- 300 - P.L.Walker Jr., F.Rusinko Jr., L.G.Austin, em *Advances in Catalysis*, vol. 11, pág.133, D.D.Eley, P.W.Selwood, P.B.Weisz (eds.), Academic Press (1959).
- 301 - S.Ergun, M.Mentser, em *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 1, pág. 203, P.L.Walker Jr. (ed.), M.Dekker (1965).
- 302 - K.M.Thomas, em *Carbon and Coal Gasification*, pág.57, J.L.Figueiredo, J.A.Moulijn (eds.), Martinus Nijhoff (1986).
- 303 - P.L.Walker Jr., M.Shelef, R.A.Anderson, em *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 4, pág.287, P.L.Walker Jr. (ed.), M.Dekker (1968).
- 304 - D.W.McKee, em *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 16, pág.1, P.L.Walker Jr., P.A.Thrower (eds.), M.Dekker (1981).
- 305 - D.W.McKee, *Fuel*, 62, 170(1983).
- 306 - B.J.Wood, K.M.Sancier, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 26, 233(1984).
- 307 - J.A.Moulijn, F.Kapteijn, em *Carbon and Coal Gasification*, pág.181, J.L.Figueiredo, J.A.Moulijn (eds.), Martinus Nijhoff (1986).
- 308 - K.J.Hüttinger, R.Minges, em *Carbon and Coal Gasification*, pág.197, J.L.Figueiredo, J.A.Moulijn (eds.), Martinus Nijhoff (1986).
- 309 - K.J.Hüttinger, J.Adler, G.Hermann, em *Carbon and Coal Gasification*, pág. 213, J.L.Figueiredo, J.A.Moulijn (eds.), Martinus Nijhoff (1986).

- 310 - R.T.K.Baker, em *Carbon and Coal Gasification*, pág.231, J.L.Figueiredo, J.A.Moulijn (eds.), Martinus Nijhoff (1986).
- 311 - R.T.Yang, C.Wong, *J.Catal.*, 82,245(1983).
- 312 - R.T.K.Baker, R.D.Sherwood, *J.Catal.*, 70,198(1981).
- 313 - R.T.Yang, C.Wong, *J.Catal.*, 85,154(1984).
- 314 - D.W.McKee, D.Chatterji, *Carbon*, 13,381(1975).
- 315 - C.A.Mims, J.J.Chludzinski Jr., J.K.Pabst, R.T.K.Baker, *J.Catal.*, 88,97 (1984).
- 316 - J.A.Cairns, C.W.Kepp, H.E.Bishop, S.Terry, *J.Catal.*, 46,120(1977).
- 317 - D.W.McKee, *Carbon*, 17,419(1979).
- 318 - L.R.Radovic, P.L.Walker Jr., R.G.Jenkins, *J.Catal.*, 82,382(1983).
- 319 - T.D.Hengel, P.L.Walker Jr., *Fuel*, 63,1214(1984).
- 320 - R.T.K.Baker, C.R.Lund, J.J.Chludzinski Jr., *J.Catal.*, 87,255(1984).
- 321 - R.T.K.Baker, J.J.Chludzinski Jr., *Carbon*, 23,635(1985).
- 322 - R.T.K.Baker, R.B.Thomas, M.Wells, *Carbon*, 13,141(1975).
- 323 - R.T.K.Baker, P.S.Harris, D.J.Kemper, R.J.Waite, *Carbon*, 12,179(1974).
- 324 - R.T.K.Baker, J.J.Chludzinski Jr., N.C.Dispenziere, L.L.Murrell, *Carbon*, 21,579(1983).
- 325 - R.T.K.Baker, J.J.Chludzinski Jr., *Carbon*, 19,75(1981).
- 326 - C.M.Castilla, J.R.Utrilla, A.L.Peinado, I.F.Morales, F.J.Garzón, *Fuel*, 64,1220(1985).
- 327 - P.S.Harris, F.S.Feates, B.G.Reuben, *Carbon*, 12,189(1974).
- 328 - F.S.Feates, P.S.Harris, R.T.K.Baker, *Actas do 7º Congresso Internacional de Microscopia Eletrônica*, pág.357, Grenoble (1970).
- 329 - R.T.K.Baker, P.S.Harris, *Carbon*, 11,25(1973).
- 330 - D.W.McKee, *Carbon*, 8,623(1970).
- 331 - R.T.K.Baker, J.A.France, L.Rouse, R.J.Waite, *J.Catal.*, 41,22(1976).
- 332 - R.T.K.Baker, R.D.Sherwood, J.A.Dumesic, *J.Catal.*, 62,221(1980).
- 333 - J.M.Parera, N.S.Figoli, E.M.Traffano, *J.Catal.*, 79,481(1983).
- 334 - M.Boudart, W.L.Holstein, R.D.Moorhead, H.Poppa, *Appl.Catal.*, 11,117 (1984) (1984).
- 335 - P.S.Harris, F.S.Feates, B.G.Reuben, *Carbon*, 11,565(1973).
- 336 - D.W.McKee, *Carbon*, 23,707(1985).
- 337 - D.W.McKee, *J.Catal.*, 97,264(1986).
- 338 - D.W.McKee, *Carbon*, 20,59(1982).
- 339 - A.L.Cabrera, H.Heinemann, G.A.Somorjai, *J.Catal.*, 75,7(1982).
- 340 - G.L.Guzman, E.E.Wolf, *Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev.*, 21,25(1982).
- 341 - P.L.Walker Jr., S.Matsumoto, T.Hanzawa, T.Muira, I.M.Ismail, *Fuel*, 62, 140(1983).
- 342 - T.Wigmans, H.Haringa, J.A.Moulijn, *Fuel*, 62,185(1983).

- 343 - T.Wigmans, J.C.Göebel, J.A.Moulijn, *Carbon*, 21,295(1983).
- 344 - P.Leonhardt, A.Sulimma, K.H.van Heek, H.Jüntgen, *Fuel*, 62,200(1983).
- 345 - M.C.Hawley, M.Boyd, C.Anderson, A.Vera, *Fuel*, 62,213(1983).
- 346 - E.Kikuchi, H.Adachi, T.Momoki, M.Hirose, Y.Morita, *Fuel*, 62,226(1983).
- 347 - S.J.Yuh, E.E.Wolf, *Fuel*, 62,252(1983).
- 348 - S.J.Yuh, E.E.Wolf, *Fuel*, 62,738(1983).
- 349 - D.J.Coates, J.W.Evans, A.L.Cabrera, G.A.Somójai, H.Heinemann, *J.Catal.*, 80,215(1983).
- 350 - F.Delannay, W.T.Tysoe, H.Heinemann, G.A.Somójai, *Carbon*, 22,401(1984).
- 351 - F.Delannay, W.T.Tysoe, H.Heinemann, G.A.Somójai, *Appl.Catal.*, 10,111(1984).
- 352 - J.Adler, K.J.Hüttinger, *Fuel*, 63,1393(1984).
- 353 - J.Carrazza, W.T.Tysoe, H.Heinemann, G.A.Somójai, *J.Catal.*, 96,234(1985).
- 354 - K.Miura, M.Aimi, T.Naito, K.Hashimoto, *Fuel*, 65,407(1986).
- 355 - K.Otto, L.Bartosiewicz, M.Shelef, *Carbon*, 17,351(1979).
- 356 - K.Otto, M.Shelef, *Chem.Eng.Commun.*, 5,223(1980).
- 357 - D.W.McKee, *Carbon*, 12,453(1974).
- 358 - R.T.Rewick, P.R.Wentrcek, H.Wise, *Fuel*, 53,274(1974).
- 359 - Y.Tamai, H.Watanabe, A.Tomita, *Carbon*, 15,103(1977).
- 360 - W.L.Holstein, M.Boudart, *J.Catal.*, 75,337(1982).
- 361 - K.J.Hüttinger, W.Krauss, *Fuel*, 61,291(1982).
- 362 - K.J.Hüttinger, *Fuel*, 62,166(1983).
- 363 - A.Tomita, Y.Ohtsuka, Y.Tamai, *Fuel*, 62,150(1983).
- 364 - T.Inui, T.Otowa, F.Okazumi, *Carbon*, 23,193(1985).
- 365 - R.T.K.Baker, J.J.Chludzinski Jr., R.D.Sherwood, *Carbon*, 23,245(1985).
- 366 - R.T.K.Baker, N.S.Dudash, C.R.Lund, J.J.Chludzinski Jr., *Fuel*, 64,1151(1985).
- 367 - R.Zuñiga, S.Droguett, *Lat.Am.J.Chem.Eng.Appl.Chem.*, 11,71(1981).
- 368 - F.Kapteijn, J.A.Moulijn, *Fuel*, 62,221(1983).
- 369 - C.L.Spiro, D.W.McKee, P.G.Kosky, E.J.Lamby, D.H.Maylotte, *Fuel*, 62,323(1983).
- 370 - D.A.Sams, F.Shadman, *Fuel*, 62,880(1983).
- 371 - R.T.Hamilton, D.A.Sams, F.Shadman, *Fuel*, 63,1008(1984).
- 372 - A.A.Adjorlolo, Y.K.Rao, *Carbon*, 22,173(1984).
- 373 - J.M.Saber, J.L.Falconer, L.F.Brown, *J.Catal.*, 90,65(1984).
- 374 - F.Kapteijn, G.Abbel, J.A.Moulijn, *Fuel*, 63,1036(1984).
- 375 - T.Yamada, A.Tomita, Y.Tamai, T.Homma, *Fuel*, 62,246(1983).
- 376 - J.L.Figueiredo, J.J.M.Órfão, M.C.Ferraz, *Fuel*, 63,1059(1984).
- 377 - A.Tomita, Y.Tamai, *J.Catal.*, 27,293(1972).
- 378 - A.Tomita, N.Sato, Y.Tamai, *Carbon*, 12,143(1974).

- 379 - R.T.K.Baker, R.D.Sherwood, J.A.Dumesic, *J.Catal.*, 66,56(1980).
- 380 - K.J.Hüttinger, P.Schleicher, *Fuel*, 60,1005(1981).
- 381 - W.L.Holstein, M.Boudart, *J.Catal.*, 72,328(1981).
- 382 - G.M.Bliznakov, M.P.Kiskinova, L.N.Surnev, *J.Catal.*, 81,1(1983).
- 383 - T.Haga, Y.Nishiyama, *J.Catal.*, 81,239(1983).
- 384 - D.J.Coates, J.W.Evans, H.Heinemann, *Appl.Catal.*, 7,233(1983).
- 385 - T.Wigmans, J.van Doorn, J.A.Moulijn, *Surf.Sci.*, 135,532(1983).
- 386 - K.S.Colle, K.Kim, A.Wold, *Fuel*, 62,155(1983).
- 387 - K.Higashiyama, A.Tomita, Y.Tamai, *Fuel*, 64,1157(1985).
- 388 - K.Higashiyama, A.Tomita, Y.Tamai, *Fuel*, 64,1525(1985).
- 389 - A.Tomita, A.Kimura, Y.Ohtsuka, Y.Tamai, *Carbon*, 21,225(1983).
- 390 - H.Marsh, R.R.Adair, *Carbon*, 13,327(1975).
- 391 - S.Kasaoka, Y.Sakata, H.Yamashita, T.Nishino, *Intern.Chem.Eng.*, 21,419(1981).
- 392 - W.Schumacher, H.J.Mühlen, K.H.van Heek, H.Jüntgen, *Actas do Simpósio Internacional FUNCAT COGAS*, pág.101, Rolduc (1986).
- 393 - L.Kühn, H.Plogmann, *Fuel*, 62,205(1983).
- 394 - D.W.McKee, C.L.Spiro, P.G.Kosky, E.J.Lamby, *Chemtech*, 13,624(1983).
- 395 - C.R.Lund, *J.Catal.*, 95,71(1985).
- 396 - A.J.Simoens, E.G.Derouane, R.T.K.Baker, *J.Catal.*, 75,175(1982).
- 397 - R.T.K.Baker, R.D.Sherwood, E.G.Derouane, *J.Catal.*, 75,382(1982).
- 398 - R.T.K.Baker, *J.Catal.*, 78,473(1982).
- 399 - B.Neumann, C.Kröger, E.Fingas, *Anorg.Chem.*, 197,321(1931).
- 400 - W.L.Holstein, M.Boudart, *Fuel*, 62,162(1983).
- 401 - G.Hermann, K.J.Hüttinger, *Actas do Simpósio Internacional FUNCAT COGAS*, pág.235, Rolduc (1986).
- 402 - J.N.Beltramini, E.J.Churin, E.M.Traffano, J.M.Parera, *Appl.Catal.*, 19,203(1985).
- 403 - F.J.Long, K.W.Sykes, *J.Chim.Phys.*, 47,361(1950).
- 404 - J.L.Figueiredo, D.L.Trimm, *J.Catal.*, 40,154(1975).
- 405 - E.R.Gilliland, P.Harriott, *Ind.Eng.Chem.*, 46,2195(1954).
- 406 - M.Audier, M.Coulon, L.Bonnetain, *Carbon*, 17,391(1979).
- 407 - M.T.Tavares, C.A.Bernardo, J.L.Figueiredo, *Actas do Simpósio Internacional FUNCAT COGAS*, pág.178, Rolduc (1986).
- 408 - J.L.Figueiredo, *Carbon*, 19,146(1981).
- 409 - A.A.Dost, V.R.Dhanak, S.Buckingham, *J.Catal.*, 89,159(1984).
- 410 - C.A.Bernardo, J.L.Figueiredo, *Actas do 8º Simpósio Ibero-americano de Catálise*, vol. 2, pág.596, Huelva (1982).
- 411 - C.A.Bernardo, J.L.Figueiredo, R.T.K.Baker, J.J.Chludzinski Jr. (em preparação).

- 412 - T.F.Berry, R.N.Ames, R.B.Snow, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 39,308(1956).
- 413 - J.Barbier, *Appl.Catal.*, 23,225(1986).
- 414 - N.S.Figoli, J.N.Beltramini, C.A.Querini, J.M.Parera, *Appl.Catal.*, 26,  
39(1986).
- 415 - R.L.Mieville, *J.Catal.*, 100,482(1986).
- 416 - M.T.Tavares, C.A.Bernardo, I.Alstrup, J.R.Rostrup-Nielsen, *J.Catal.*,  
100,545(1986).
- 417 - J.L.Figueiredo, *Fuel*, 65,1377(1986).
- 418 - L.S.Lobo, *Actas do 3º Simpósio Ibero-americano de Catálise*, pág.219,  
Caracas (1972).
- 419 - P.R.Jackson, D.J.Young, D.L.Trimm, *J.of Materials Science*, 21,4376  
(1986).
- 420 - W.S.Baek, J.Y.Lee, S.M.Oh, *J.of Analytical and Applied Pyrolysis*, 9,  
247(1986).
- 421 - J.L.Figueiredo, M.L.Pinto (resultados não publicados).
- 422 - J.G.McCarty, B.J.Wood, H.Wise, *Actas da 17ª Conferência Bienal do  
Carbono*, pág.476, Lexington (1985).
- 423 - E.M.Traffano, J.M.Parera, *Appl.Catal.*, 28,193(1986).
- 424 - R.H.Perry, C.H.Chilton (eds.), *Chemical Engineers Handbook*, 5ª edição,  
McGraw-Hill (1973).
- 425 - R.P.Smith, *Trans.Met.Soc.AIME*, 236,1224(1966).
- 426 - J.C.Swartz, *Trans.Met.Soc.AIME*, 245,1083(1969).
- 427 - D.Bianchi, S.Borcar, F.Teule-Gay, C.O.Bennett, *J.Catal.*, 82,442(1983).
- 428 - S.Mukkavilli, C.V.Wittmann, L.L.Tavlarides, *Ind.Eng.Chem.Proc.Des.  
Dev.*, 25,487(1986).



FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



000007555