

MANUEL FERNANDO R. PEREIRA

Desidrogenação  
Oxidativa  
do Etilbenzeno

DEQ  
FEUP  
1998

UNIVERSIDADE DO PORTO  
FACULDADE DE ENGENHARIA

**DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO  
ETILBENZENO**

MANUEL FERNANDO RIBEIRO PEREIRA  
(ENG<sup>o</sup> QUÍMICO, U.P.)

1998



# DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO ETILBENZENO

MANUEL FERNANDO RIBEIRO PEREIRA  
(ENG<sup>o</sup> QUÍMICO, U.P.)

## TESE DE DOUTORAMENTO

REALIZADA NO LABORATÓRIO DE CATÁLISE E MATERIAIS E  
APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ LUÍS C. C. FIGUEIREDO  
CO-ORIENTADOR: DOUTOR JOSÉ JOAQUIM DE MELO ÓRFÃO

0430  
PERM/DES

UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA N <sup>o</sup>
N.º 30372
CDU 66(043)
Data 06/11/1958

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

1998

*Aos meus pais*

*À Eduarda*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. José Luís Figueiredo e ao Doutor José Órfão pela orientação, encorajamento e discussões que "catalisaram" este trabalho. Agradeço ainda a leitura atenta e sugestões feitas na revisão do texto final.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo suporte financeiro através da bolsa de doutoramento BD/3265/94 ao abrigo do programa PRAXIS XXI.

À Norit N.V., Amesfoort, Holanda, pela cedência de alguns dos carvões usados neste trabalho.

Ao Doutor Carlos Sá do CEMUP pelo apoio prestado nas análises de XPS.

Ao Prof. João Rui Guedes de Carvalho pelo empréstimo, durante uma parte deste trabalho, de um analisador de CO<sub>2</sub>.

Ao Julio pela cedência de algumas das fibras de carbono activadas usadas neste trabalho.

Ao Fernando Martins pela ajuda prestada na fase inicial da utilização do MATLAB.

A todos os colegas do Laboratório de Catálise e Materiais, em especial à Madalena e ao Luís, companheiros de toda a "viagem", mas não esquecendo a Isabel, a Ana, a Paula, o Philippe, a Teresa, a Marcia, o Marco, o Tó, o Zé, a Maria José, a Luísa, o Erhan e o Helder, pelo ambiente magnífico, sugestões e cooperação que sempre proporcionaram.

À minha Família pelo carinho e apoio sempre presentes.

À Eduarda, por tudo.

## RESUMO

A desidrogenação oxidativa do etilbenzeno (DOE) constitui uma alternativa vantajosa sobre o processo usado industrialmente de desidrogenação catalítica, nomeadamente do ponto de vista de consumos energéticos. Os catalisadores mais estudados para este processo são óxidos inorgânicos suportados, tendo-se verificado que o seu desempenho está relacionado com a formação de um depósito de coque sobre os centros ácidos. Este facto despertou o interesse em testar materiais carbonados como catalisadores para esta reacção.

Neste trabalho estudou-se a DOE usando catalisadores à base de carbono (carvões activados e fibras de carbono activadas). Testaram-se inicialmente carvões activados com diferentes origens e tratamentos, diferindo quer nas suas propriedades texturais, quer na química superficial, tendo-se seleccionado o que apresentava melhor desempenho para servir de material de base a este trabalho.

Analizou-se a influência das variáveis do processo na cinética da reacção e na natureza química da superfície do carvão activado. Dependendo das condições experimentais, esta é alterada no decorrer da reacção, não só devido à deposição de coque, mas também pela formação de novos grupos superficiais.

Um modelo cinético em que a reacção principal ocorre segundo um mecanismo redox envolvendo os grupos quinona/hidroquinona na superfície do carvão activado, sendo as reacções secundárias descritas segundo leis de potência, prevê, razoavelmente, os resultados experimentais.

Estudou-se a influência das propriedades texturais dos carvões activados na DOE. Para esse efeito prepararam-se, a partir do mesmo precursor, uma série de materiais com diferentes graus de bloqueamento dos poros, por deposição de coque com origem na pirólise do benzeno, e outra com diferentes níveis de aumento da porosidade, por gasificação catalisada com cobalto. Embora seja importante ter uma distribuição alargada de tamanhos de poros, não se observou uma relação directa entre a actividade e a área de mesoporos.

Prepararam-se carvões activados com diferentes tratamentos oxidantes e térmicos, os quais foram caracterizados quer fisicamente (isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K), quer quimicamente (análise imediata, análise elementar, TPD, DRIFTS, XPS e neutralizações selectivas) estudando-se sobretudo a influência da química superficial na DOE. Os tratamentos oxidantes em fase gasosa são os que originam catalisadores com

melhor desempenho. Verificou-se, por tratamentos térmicos em que se removeram selectivamente os diferentes grupos superficiais, que os grupos carbonilo-quinona são os centros activos para a reacção em estudo.

Apresentou-se um método para obter uma estimativa da quantidade dos diferentes grupos superficiais fazendo a desconvolução dos espectros de TPD. Encontrou-se uma relação linear entre a concentração dos grupos carbonilo-quinona existentes e a actividade dos carvões activados na DOE.

A estabilidade dos carvões activados na reacção de DOE foi analisada, tendo-se verificado que a deposição de coque torna o catalisador cada vez mais reactivo à oxidação, podendo-se chegar a um ponto em que a velocidade de gasificação é maior que a velocidade de deposição de coque.

As fibras de carbono activadas revelaram um comportamento semelhante ao dos carvões activados na DOE.

## ABSTRACT

The oxidative dehydrogenation of ethylbenzene (ODE) constitutes an advantageous alternative over the catalytic dehydrogenation used industrially, namely from the point of view of energy consumption. The catalysts most studied for this process are supported inorganic oxides, and it has been observed that their performance correlates with the formation of a coke deposit over the acid centres. This fact awoke the interest in studying carbonaceous materials for this reaction.

In this work the ODE was studied using carbon-based catalysts (activated carbons and activated carbon fibres). Initially, activated carbons from different origins and with different treatments, differing in their textural and surface chemical properties were tested, with the objective of selecting a good performance material for this work.

The influence of the process variables in the kinetics of the reaction and in the nature of the surface chemistry of the activated carbon was analysed. Depending on the experimental conditions, the latter changes in the course of the reaction, not only as a result of coke deposition, but also by the formation of new surface groups.

A kinetic model where the main reaction occurs according to a redox mechanism involving the quinone/hydroquinone groups on the surface of the activated carbon, and the secondary reactions are described by power laws, describes, reasonably well the experimental results.

The influence of the textural properties of the activated carbons in the ODE was studied. For this propose a series of materials with different degrees of pore blockage (by coke deposition from pyrolysis of benzene), and another with different degrees of increasing porosity (by carbon gasification catalysed by cobalt) were prepared from the same precursor. Although a wide distribution of pore sizes is important, a direct relation between the activity and the mesoporous surface area has not been found.

Activated carbons with different oxidative and thermal treatments were prepared, which were characterised both physically (adsorption isotherms of nitrogen at 77K) and chemically (proximate analysis, elemental analysis, TPD, DRIFTS, XPS and selective neutralisations), in order to investigate the influence of the surface chemistry in the ODE. The oxidative treatments in the gas phase yield the catalysts with better performance. In addition the results obtained by thermal treatments, where the different surface groups were selectively removed, have confirmed that the carbonyl-quinone groups are the active centres for the reaction studied.

A method to estimate the amount of the different surface groups, by deconvolution of the TPD spectra, was presented. A linear relationship between the concentration of the carbonyl-quinone groups and the activity for the ODE was found.

The stability of the activated carbons in the reaction of ODE was analysed; it was observed that coke deposition renders the catalyst more and more reactive towards oxidation, eventually leading to a situation where the gasification rate is larger than the coke deposition rate.

Activated carbon fibres have shown a similar behaviour to the activated carbons in the ODE.

## RÉSUMÉ

La désydrogénation oxydative de l'éthylbenzène (DOE) se présente comme une possibilité qui offre des avantages par rapport au processus utilisé industriellement de désydrogénation catalytique, notamment sur le point de vue de la consommation énergétique. Les catalyseurs les plus étudiés par ce processus sont les oxydes inorganiques supportés; on a vérifié que leur performance est en rapport avec la formation d'un dépôt de coque sur les centres acides. Ce résultat a suscité l'intérêt pour tester les matériaux carbonés comme catalyseurs de cette réaction.

Dans ce travail on a étudié la DOE en utilisant les catalyseurs à base de carbone (charbons actifs et fibres de carbone activées). D'abord, on a testé les charbons actifs ayant différentes origines et traitements, ils étaient différents soit par leurs propriétés texturales soit de part leur chimie de surface, on a sélectionné celui qui présentait la meilleure performance pour servir de matériau de base à ce travail.

On a analysé l'influence des variables du processus sur la cinétique de réaction et sur la nature chimique de la surface du charbon actif. En fonction des conditions expérimentales, cette nature chimique est modifiée pendant la réaction, d'une part à cause de la déposition de coque, d'autre part du fait de la formation de nouveaux groupes superficiels.

Un modèle cinétique dont la réaction principale est décrite par un mécanisme redox impliquant les groupes quinone/hydroquinone sur la surface du charbon actif, les réactions secondaires étant décrites selon des lois de puissance, est en accord avec les résultats expérimentaux.

On a étudié l'influence des propriétés texturales des charbons activés dans la DOE. À cet effet, on a préparé à partir du même précurseur une série de matériaux avec différents degrés de blocage des pores, par la déposition de coque obtenu par pyrolyse du benzène, une autre série étant préparée avec différents degrés d'augmentation de la porosité, par gazéification catalysée par le cobalt. Malgré l'importance d'avoir une distribution élargie de la taille des pores, on n'a pas remarqué un rapport direct entre l'activité et la surface spécifique des mésopores.

On a préparé des charbons actifs avec plusieurs traitements oxydants et thermiques, lesquels ont été caractérisés soit physiquement (isothermes d'adsorption d'azote à 77 K), soit chimiquement (analyse immédiate, analyse élémentaire, TPD, DRIFTS, XPS et neutralisations sélectives) en étudiant surtout l'influence de la chimie superficielle dans la

DOE. Les traitements oxydants en état gazeux produisent les catalyseurs ayant la meilleure performance. On a remarqué, dans le cas des traitements thermiques où l'on a éliminé selectivement les différents groupes superficiels, que les groupes carbonyl-quinone sont les centres actifs pour la réaction étudiée.

On a élaboré une méthode pour obtenir une estimation de la quantité des différents groupes superficiels en faisant la déconvolution des spectres de TPD. On a trouvé une variation linéaire entre la concentration des groupes carbonyl-quinone et l'activité des charbons actifs dans la DOE.

La stabilité des charbons actifs dans la réaction de DOE a été analysée. Dans ce cas, on a vérifié que la déposition de coque rend le catalyseur de plus en plus réactif à l'oxydation, et on peut arriver à un point où la vitesse de gazéification est plus grande que la vitesse de déposition de coque.

Les fibres de carbone activées ont montré un comportement semblable à celui des charbons actifs dans la DOE.

# ÍNDICE

1 - Introdução	14
1.1 - Desidrogenação oxidativa do etilbenzeno (DOE)	14
1.1.1 - DOE em óxidos semicondutores contendo metais com valência múltipla	16
1.1.2 - DOE em óxidos com propriedades ácido-base	16
1.1.2.1 - Formação de depósito de coque	18
1.1.2.2 - Caracterização do depósito de coque	21
1.1.2.3 - Mecanismo da reacção	24
1.1.2.4 - Cinética da reacção de DOE	29
1.1.3 - DOE em carvões activados	33
1.1.4 - Conclusão	36
1.2 - Carvões activados	38
2 - Métodos experimentais	45
2.1 - Sistema de reacção e análise	45
2.1.1 - Equipamento	45
2.1.1.1 - Sistema de reacção	45
2.1.1.2 - Bomba	49
2.1.1.3 - Cromatógrafo gasoso	50
2.1.1.4 - Analisadores de CO e CO <sub>2</sub>	51
2.1.2 - Procedimento experimental	52
2.2 - Modificação dos carvões activados	55
2.2.1 - Oxidações em fase gasosa	55
2.2.2 - Oxidações em fase líquida	56
2.2.3 - Tratamentos térmicos	57
2.2.4 - Gasificação com CO <sub>2</sub> de carvões impregnados com Co	57
2.2.5 - Deposição de coque na termobalança	58
2.3 - Caracterização dos carvões activados	61
2.3.1 - Análise Imediata	61
2.3.2 - Análise elementar	61
2.3.3 - Dessorção a temperatura programada	62
2.3.4 - Oxidação a temperatura programada	64

2.3.5 - Espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS)	64
2.3.6 - Microscopia electrónica de varrimento e microanálise	66
2.3.7 - Espectroscopia de infravermelho associada a transformadas de Fourier	66
2.3.8 - Neutralizações selectivas	66
2.3.9 - Isotérmicas de adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K	67
2.4 - Materiais utilizados	70
2.4.1 - Gases	70
2.4.2 - Reagentes líquidos e sólidos	71
2.4.3 - Materiais carbonados	72
3 – Resultados e discussão	74
3.1 – Teste de diferentes carvões activados	74
3.2 – Influência das variáveis do processo na cinética da reacção e na superfície do carvão activado	78
3.2.1 – Detecção experimental de limitações difusionais	78
3.2.2 – Influência da pressão parcial de oxigénio	81
3.2.2.1 – Resultados cinéticos	81
3.2.2.2 – Caracterização dos carvões activados após reacção	86
3.2.3 – Influência da pressão parcial do etilbenzeno	92
3.2.3.1 – Resultados cinéticos	92
3.2.2.2 – Caracterização dos carvões activados após reacção	93
3.2.4 – Influência da temperatura	101
3.2.4.1 – Resultados cinéticos	101
3.2.4.2 – Caracterização dos carvões activados após reacção	106
3.2.5 – Influência do tempo de contacto	112
3.2.6 – Ensaio de deposição na termobalança	112
3.2.7 - Modelo cinético	115
3.3 – Modificação das características texturais e seu relacionamento com o desempenho na reacção de DOE	126
3.3.1 – Aumento da estrutura porosa	126
3.3.1.1 – Caracterização dos materiais obtidos	127
3.3.1.2 – Resultados cinéticos	129
3.3.1.3 – Caracterização dos materiais após reacção	130
3.3.2 – Diminuição da estrutura porosa	131

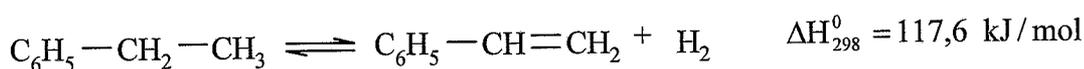
3.3.2.1 – Caracterização dos materiais obtidos	131
3.3.2.2 – Resultados cinéticos	134
3.3.2.3 – Caracterização dos materiais após reacção	135
3.4 – Modificação do carvão activado por tratamentos químicos e térmicos e sua relação com o desempenho na reacção de DOE	139
3.4.1 – Estudo de diferentes tratamentos oxidantes no carvão ROX e seu desempenho na reacção de DOE	140
3.4.1.1 – Caracterização dos materiais obtidos	140
3.4.1.2 – Resultados cinéticos	152
3.4.2 – Estudo de diferentes graus de oxidação em ar no carvão ROX e seu desempenho na reacção de DOE	155
3.4.2.1 – Caracterização dos materiais obtidos	156
3.4.2.2 – Resultados cinéticos	172
3.4.2.3 – Estudo de alguns materiais após reacção	176
3.4.3 – Estudo de diferentes tratamentos térmicos no carvão ROX e seu desempenho na reacção de DOE	180
3.4.3.1 – Caracterização dos materiais obtidos	180
3.4.3.2 – Resultados cinéticos	185
3.4.4 - Desconvolução dos espectros de TPD	192
3.5 – Estudo da estabilidade do carvão activado na reacção de DOE	199
3.5.1 – Resultados cinéticos	199
3.5.2 – Variação das propriedades físicas e químicas do catalisador com o tempo da reacção	202
3.5.2.1 - Variação das propriedades físicas	202
3.5.2.2 – Variação das propriedades químicas	202
3.5.3 – Ensaios de longa duração com outras condições experimentais	211
3.6 – Teste de diferentes fibras de carbono	217
3.6.1 – Caracterização das fibras estudadas	218
3.6.2 – Resultados cinéticos	219
4 - Conclusões	241
Referências bibliográficas	245
Anexo A	252

# 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 – DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO ETILBENZENO (DOE)

O estireno é um dos principais monómeros usados na indústria dos polímeros. Em 1995, a sua produção anual ( $5,2 \times 10^6$  ton) ocupava o vigésimo lugar nos produtos químicos mais produzidos [1]. O estireno é obtido actualmente por dois processos: a desidrogenação catalítica do etilbenzeno, com cerca de 90 % da produção, e como subproduto da epoxidação do propeno com o hidroperóxido de etilbenzeno, com catalisadores à base de complexos de Mo.

Na desidrogenação catalítica do etilbenzeno:



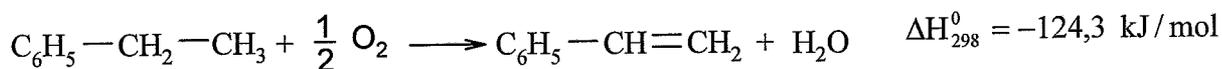
usam-se catalisadores à base de óxidos de ferro com diferentes promotores [2,3]. Este processo apresenta várias desvantagens:

- a reacção é endotérmica;
- a reacção é reversível, sendo limitada pelo equilíbrio. A conversão obtida ronda os 50 %;
- há necessidade de reciclar os reagentes devido à baixa conversão obtida por passagem;
- é conduzido a altas temperatura (de 540 a 650 °C), um pouco abaixo da temperatura de decomposição térmica do etilbenzeno;
- há necessidade de introdução de vapor de água, o que acarreta um elevado custo energético, usando-se razões molares de vapor de água-etilbenzeno de 4 a 20. O vapor de água sobreaquecido é usado para fornecer calor necessário à reacção, para reduzir a pressão parcial dos intervenientes na reacção maximizando o rendimento, para evitar a deposição de coque mantendo o catalisador limpo e activo e para evitar a desactivação do catalisador controlando o estado de oxidação do ferro.

Nos últimos anos têm sido propostas técnicas alternativas para ultrapassar os limites anteriormente expostos. Cavani e Trifiro [4] fizeram recentemente uma pequena revisão sobre os processos alternativos para a produção de estireno, que se podem resumir no seguinte:

- Desidrogenação clássica, seguida de oxidação do hidrogénio, para fornecer o calor da reacção no interior do processo, e deslocar o equilíbrio da reacção.
- Catálise por membrana, para deslocar o equilíbrio e para se operar a temperaturas mais baixas.
- Desidrogenação oxidativa do etilbenzeno (DOE).

Este último processo tem-se mostrado o mais promissor, sendo, por isso, o objecto de estudo neste trabalho. O oxigénio, ou outro agente oxidante (SO<sub>2</sub>, COS), é introduzido juntamente com o etilbenzeno, obtendo-se estireno e vapor de água:



As principais vantagens deste processo são:

- a reacção é praticamente irreversível, e não havendo limitações termodinâmicas podem-se teoricamente obter conversões de 100%;
- a reacção é exotérmica, podendo-se trabalhar a temperaturas mais baixas (350 a 500 °C);
- pode-se eliminar, ou reduzir substancialmente, o uso de vapor sobreaquecido.

A chave para este processo é o uso de um catalisador muito selectivo, para suprimir as seguintes desvantagens:

- a possibilidade de formação de óxidos de carbono poderá baixar o interesse económico do processo;
- a formação de óxidos de carbono é extremamente exotérmica;
- a formação de óxidos de carbono consome grandes quantidades de oxigénio, o que poderá limitar a conversão para o estireno.

Outro factor importante é o tempo de vida do catalisador, que deve ser de pelo menos um ano. Vários catalisadores têm sido propostos, podendo-se, contudo, dividi-los em três grupos:

- óxidos com propriedades semicondutoras, contendo metais com valência múltipla;
- óxidos com propriedade ácido-base, os quais promovem a deposição de coque na superfície, sendo este o verdadeiro catalisador da reacção;
- carvões activados, pelas semelhanças com o coque activo para a DOE. Com estes materiais há ainda poucos trabalhos referidos, pelo que neste trabalho se apresenta um estudo exaustivo do uso de materiais carbonados na DOE.

### 1.1.1 - DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO ETILBENZENO EM ÓXIDOS SEMICONDUTORES CONTENDO METAIS COM VALÊNCIA MÚLTIPLA

Os óxidos semicondutores contendo metais com valência múltipla são normalmente activos para as reacções de desidrogenação oxidativa, nomeadamente de alcanos [5]. Com este tipo de catalisadores usa-se geralmente excesso de vapor de água para evitar a deposição de coque. Vários tipos de óxidos contendo metais com valência múltipla têm sido usados: Os primeiros catalisadores a serem testados foram óxidos mistos de Bi-Mo, V-Mo, óxidos dos metais de transição dos grupos IVB e VB como o V, Sn, W-Ni, W-Bi, W-Co, W-Mg e Cr-Ni ([6] e referências aí citadas). Mais recentemente, outros óxidos têm sido propostos como os de Mg-V [7-10], M-V-Sb (M=Ni, Co, Bi, Sn) [11], La-Mn-Si [12] e Zn-Fe-Pr [13]. Normalmente, as suas propriedades catalíticas são atribuídas a alguns dos estados de oxidação dos metais.

Dentro deste género de catalisadores o que se tem mostrado mais activo e selectivo é o óxido misto de V-Mg. A temperatura de reacção é tipicamente entre 450 e 520 °C, obtendo-se selectividades entre os 80 e os 90%. A fase activa proposta consiste em iões  $V^{5+}$  e  $V^{4+}$  com configuração octaédrica, em aglomerados [8]. A actividade é máxima para percentagens de  $V_2O_5$  de 9 a 12% [8]. Testando diferentes óxidos de V-Mg, Chang et al. [9], verificaram que o  $Mg_3(VO_4)_2$  era o que apresentava melhor desempenho, tendo concluído que a actividade estava directamente relacionada com o estado de oxidação do vanádio. Oganowski et al. [10] estudaram a influência da adição de Mo, Cr e Co aos catalisadores óxidos de Mg-V, obtendo os melhores desempenhos para sistemas quaternários V-Cr-Mo-Mg e V-Cr-Co-Mg.

### 1.1.2 - DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO ETILBENZENO EM ÓXIDOS COM PROPRIEDADES ÁCIDO-BASE

Os processos conduzidos a altas temperaturas para a conversão catalítica de hidrocarbonetos são frequentemente acompanhados por deposição de coque no catalisador, sendo a principal consequência a sua desactivação. Há, no entanto, processos em que o coque não interfere, ou ainda promove a reacção como consequência das suas próprias propriedades catalíticas [14]. Um dos processos mais representativos é a DOE em óxidos isoladores com propriedades ácido-base (alumina, fosfatos, zeólitos, etc.) [15-17].

Vários autores, usando diferentes catalisadores, chegaram à mesma conclusão. Alkhazov et al. [18], trabalhando com alumina, verificaram que a reacção era acompanhada pela deposição de coque, e que o rendimento em estireno tinha um aumento inicial até cerca de 10 h, estabilizando em seguida, tendo sugerido que o coque poderia ser activo. Em estudos posteriores [19,20], verificaram que o aumento inicial da produção em estireno se observava apenas enquanto que se formava uma monocamada de coque à superfície da alumina (cerca de 8-9 wt%). O decréscimo da área superficial acompanhava o aumento de coque, e estabilizava ao mesmo tempo que este. Este comportamento está representado na Figura 1.1.

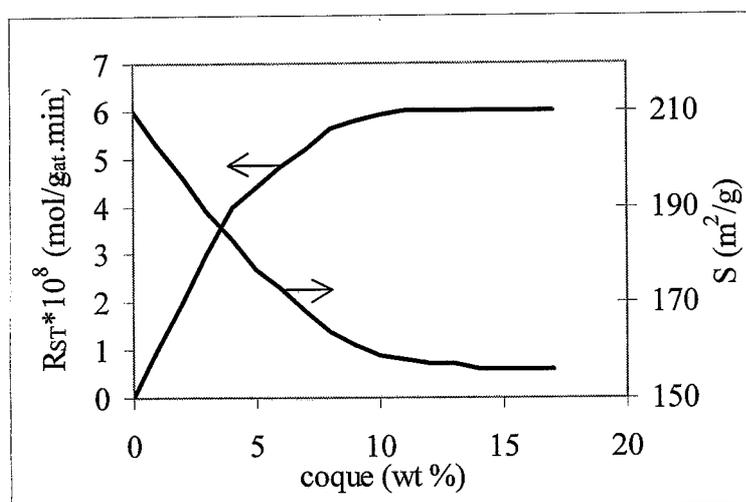


Figura 1.1 – Variação da produção de estireno e da área superficial com a deposição de coque na  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .  $T=425$  °C,  $P_{EB}=0,15$  atm,  $P_{O_2}=0,15$  atm (adaptado de [20]).

Os referidos autores, com o objectivo de demonstrar que o coque era o verdadeiro catalisador, trataram o catalisador coqueificado com uma solução quente de KOH, a qual dissolve a alumina. O coque, depois de separado, neutralizado e seco, foi "pelletizado" e posteriormente testado na DOE, tendo revelado uma actividade idêntica à obtida com o catalisador de coque/ $Al_2O_3$ . Resultados semelhantes foram obtidos recentemente por Dziewiecki et al. [21] que estudaram separadamente o coque formado no catalisador de fosfato de níquel, durante a DOE.

Shcheglova e Alkhazov [22], estudaram a reacção em zeólitos (CaH, NaX e NaY) e verificaram que estes passavam de uma coloração branca a castanho escuro e que só ocorria a produção de estireno após haver deposição de coque.

Emig e Hofmann [23] estudaram a reacção de DOE em fosfato de zircónio, e observaram que, após um curto período de tempo, o catalisador passava de branco a preto. O depósito de coque e a correspondente perda de área superficial, não originava a desactivação do catalisador, o que os levou a concluir que o coque seria a fase activa. Para confirmar este facto, usaram um catalisador típico de cracking e durante as três primeiras horas não observaram a produção de estireno, mas apenas de benzeno e tolueno. Após 3 h de ensaio, devido à deposição de coque, começaram a produzir estireno, ao mesmo tempo que cessava a produção de benzeno e tolueno, indicando que tinham bloqueado os centros de cracking e que o coque depositado era activo para a DOE.

Chegaram à mesma conclusão Vrieland [24,25], trabalhando com pirofosfatos de metais; Echigoya et al. [26] trabalhando com vários catalisadores ácidos:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\cdot\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2\cdot\text{ZrO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ; Bagnasco et al. [27,28] trabalhando com fosfatos de zircónio e estanho; e outros autores trabalhando com catalisadores semelhantes.

A actividade do coque não é exclusiva da reacção de DOE. Outras reacções são catalisadas pelo coque formado na superfície do catalisador: alguns alquilbenzenos substituídos como o t-butilbenzeno, o cloroetilbenzeno e o etilnaftaleno sofrem desidrogenação oxidativa [15,24]; DOE usando  $\text{SO}_2$  em vez do  $\text{O}_2$  [29]; reacção do etilbenzeno com o nitrobenzeno para produzir estireno e anilina [30]; e na amoxidação do tolueno a benzonitrilo [31].

### 1.1.2.1 - FORMAÇÃO DE DEPÓSITO DE COQUE

#### - Origem do depósito de coque

Alkhazov et al. [32], com o objectivo de verificar o contributo do etilbenzeno e do estireno para a formação de coque na alumina, realizaram experiências nas mesmas condições de ensaio usando um e outro reagente. As experiências foram conduzidas a temperatura mais baixa (375 °C) que a normalmente usada (400 a 500 °C), de modo a que não houvesse conversão do etilbenzeno a estireno, o que dificultaria a análise. As variações de massa do catalisador, em ambos os ensaios, foram praticamente coincidentes, o que levou os autores a concluir que o etilbenzeno e o estireno tinham a mesma reactividade para a formação de coque na alumina.

Emig e Hofmann [23], estudando a deposição de coque no fosfato de zircónio, chegaram à conclusão de que o coque activo seria formado preferencialmente a partir do estireno. Estes autores, usando um reactor por pulsos, injectavam alternadamente pulsos de

etilbenzeno e de oxigénio e observaram que o rendimento em estireno não ultrapassava os 3 a 5%, o que, provavelmente, estava relacionado com a actividade do próprio catalisador fresco, e que o catalisador apenas ganhava uma coloração ligeiramente acinzentada, em vez da coloração castanho escuro do catalisador activo. Quando fizeram o mesmo ensaio, mas injectando pulsos de estireno em vez de etilbenzeno, fazendo periodicamente injeções de etilbenzeno para confirmar a actividade do coque entretanto formado, verificaram que o rendimento e a selectividade em estireno aumentavam continuamente, até atingir valores semelhantes aos obtidos para o reactor integral em estado estacionário.

Vrieland [25], nos seus estudos de deposição de coque em pirofosfatos de metais, considerou ser o estireno o principal precursor do coque formado à superfície.

Uma das principais características que tem sido estudada na formação do coque activo na DOE são as propriedades ácido-base do catalisador.

Lisovskii et al. [19], para verificar a influência dos centros ácidos no catalisador de alumina, envenenaram-nos com bases, quer adicionando KOH ao catalisador, quer adicionando amoníaco ao etilbenzeno. Em ambos os casos, verificaram que a quantidade de coque depositada diminuía com o aumento da percentagem de base adicionada, concluindo que a deposição de coque ocorria nos centros ácidos da alumina. Posteriormente [20], verificaram que a quantidade de coque depositada diminuía linearmente com a diminuição do número de centros ácidos na superfície. Mais tarde [33], os mesmos autores prepararam diferentes aluminas com diferentes propriedades físico-químicas, caracterizando-as quanto às suas propriedades ácido-base pela adsorção de amoníaco (a quantidade adsorvida irreversivelmente a 25 °C está relacionada com a acidez total, enquanto que a sua temperatura de dessorção está relacionada com a força dos centros ácidos). O estudo do seu comportamento na deposição de coque revelou que, quanto maior era o número de centros ácidos na superfície da alumina, maior era a quantidade de coque depositado. No caso da  $\alpha$ -alumina, que praticamente não tem centros ácidos, não verificaram qualquer deposição de coque nem produção de estireno. No entanto, em estado estacionário, quando os catalisadores já tinham sido cobertos por uma camada de coque, os resultados catalíticos foram todos semelhantes, com a excepção da  $\alpha$ -alumina, o que indica que as diferenças na acidez dos catalisadores só são importantes na formação do coque, mas que uma vez este formado, aparentemente não se observam diferenças.

Resultados semelhantes foram obtidos por Emig e Hofmann [23] que concluíram que os centros ácidos no fosfato de zircónio, apesar de acelerarem a formação de coque na superfície, não eram importantes na DOE. Echigoya et al. [26], trabalhando com catalisadores com diferentes graus de acidez, verificaram que os catalisadores não contendo centros ácidos como a sílica e a magnésia não tinham deposição de coque nem actividade catalítica. Dopando os centros ácidos da  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  com piridina verificaram que apenas havia diferenças relativamente ao catalisador novo nos instantes iniciais da reacção, mas que em estado estacionário o comportamento dos dois era semelhante, concluindo que os centros ácidos eram apenas importantes para a formação de coque, mas não para a produção de estireno.

Resultados antagónicos foram obtidos por Fiedorow et al. [34] que observaram que a actividade do coque formado dependia dos centros ácidos que lhe tinham dado origem. Eles estudaram a influência dos diversos centros ácidos da alumina na formação de coque activo para a DOE, usando alumina dopada com 0,1 a 1% de NaOH. Observaram que, para pequenas adições de NaOH, a actividade do catalisador não era muito afectada; concluindo que os centros ácidos fortes (os primeiros a ser neutralizados) não são importantes para a formação de coque activo na DOE. Aumentando a percentagem de NaOH, a actividade catalítica diminuiu rapidamente em consequência da desactivação dos centros ácidos moderados e fracos, concluindo que estes seriam os centros importantes para a formação do coque activo. A deposição de coque baixa com a diminuição da acidez (aumento da % de NaOH) do catalisador.

Cadus et al. [35] verificaram que os centros activos de força moderada formam um coque com menor grau de condensação do que o coque formado nos centros de maior força ácida.

Trabalhos em que utilizaram alumina dopada com boro [34,36,37], o qual aumenta a acidez do catalisador, mostraram que a quantidade de coque depositada era maior que na alumina pura.

Brozyna e Dziewiecki [38] concluíram que para catalisadores de fosfato de níquel a quantidade de coque depositada aumentava com o aumento da concentração de protões (acidez de Brønsted) na superfície do catalisador.

Bagnasco et al. [27] concluíram que os centros ácidos fortes e moderados eram os responsáveis pela deposição de coque em catalisadores de fosfatos de zircónio e estanho, e que nos centros ácidos fracos não havia deposição de coque.

### - Efeito das condições operatórias

Os estudos realizados sobre a deposição de coque no decorrer da reacção de DOE revelaram que não havia, ou que era pouco significativa, a deposição de coque sem a presença de oxigénio [19,25,39].

Pequenas quantidades de oxigénio faziam aumentar rapidamente a deposição de coque [19,25], verificando-se que a deposição continuava a aumentar com o aumento da pressão parcial de oxigénio a um ritmo mais lento [19], embora no caso do fosfato de zircónio, se tenha verificado o contrário [23].

A deposição de coque aumenta com a temperatura, atingindo um máximo, começando depois a diminuir. Este facto resulta da velocidade de gasificação do coque aumentar mais rapidamente com a temperatura do que a velocidade de deposição de coque. No caso da alumina, a maior quantidade de coque é obtida quando se trabalha a temperaturas à volta dos 450 °C [19].

A quantidade de coque depositada aumenta com o decorrer da reacção, de uma forma mais pronunciada na fase inicial, até se atingir o recobrimento pela primeira camada de coque; após o que tem tendência para estabilizar. Este comportamento foi encontrado para os catalisadores de alumina [19,35], fosfato de zircónio [23], óxidos de lantanídeos com promotores [40] e pirofosfatos de metais [25].

#### 1.1.2.2 - CARACTERIZAÇÃO DO DEPÓSITO DE COQUE

O coque depositado no decorrer da reacção de DOE é constituído por hidrogénio, carbono e oxigénio em percentagens que dependem do tempo de reacção, da acidez do material e dos parâmetros da reacção. Vários estudos foram realizados de forma a caracterizar o coque e a sua relação com a actividade catalítica.

Quando o coque foi sugerido como o verdadeiro catalisador da reacção, foi caracterizado como uma mistura de vários compostos aromáticos, contendo grandes quantidades de oxigénio que poderiam chegar aos 25 wt % [19].

Alkhozov e Lisovskii [20] separaram o coque depositado sobre uma alumina no decorrer da DOE e trataram-no num soxhlet com uma solução de álcool-benzeno (1:4), recolhendo diferenciadamente o coque solúvel e o não solúvel, os quais foram testados separadamente na reacção de DOE. Apenas o coque não solúvel apresentou actividade catalítica. Da análise elementar, a porção de coque não solúvel continha menos hidrogénio e mais oxigénio que a parte solúvel, denotando que o coque activo era produto da profunda

condensação oxidativa dos hidrocarbonetos aromáticos. Eles sugeriram que o coque formado correspondia a uma estrutura parecida com a da polinaftoquinona, a qual por si só tinha já demonstrado catalisar a DOE [41]. A quantidade de coque solúvel diminuía com o aumento da acidez do catalisador, tornando-se insolúvel quando se dopa a alumina com boro [37], e diminui com o aumento do tempo de reacção [16].

Vários autores relacionaram a composição do coque formado com os centros ácidos dos catalisadores [34,35,37]. Em estudos com aluminas com diferentes percentagens de NaOH ou H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> para modificar a sua acidez, chegou-se a conclusões semelhantes: que o grau de condensação aumentava com o grau total de acidez (a acidez aumenta com a percentagem de boro e diminui com a percentagem de NaOH) que se traduz pelo aumento da razão C/H, como se pode ver na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Resultados de análise elementar do coque depositado em catalisadores de alumina na DOE. (adaptado de [34])

Agente dopante	Coque (wt%)	Composição elementar (wt%)			Fórmula empírica	Razão C/H
		C	H	O		
0,1 % B	25,0	82,0	2,4	15,6	C <sub>7,0</sub> H <sub>2,5</sub> O	2,85
-	16,1	80,1	3,1	16,8	C <sub>6,4</sub> H <sub>3,1</sub> O	2,15
0,1 % NaOH	13,2	78,8	3,0	18,2	C <sub>5,8</sub> H <sub>3,0</sub> O	2,19
0,3 % NaOH	10,5	78,1	3,8	18,1	C <sub>5,8</sub> H <sub>3,8</sub> O	1,71
0,5 % NaOH	3,0	79,3	6,8	13,9	C <sub>8,0</sub> H <sub>8,1</sub> O	0,97
1,0 % NaOH	2,1	76,7	12,4	10,9	C <sub>9,4</sub> H <sub>18,2</sub> O	0,52

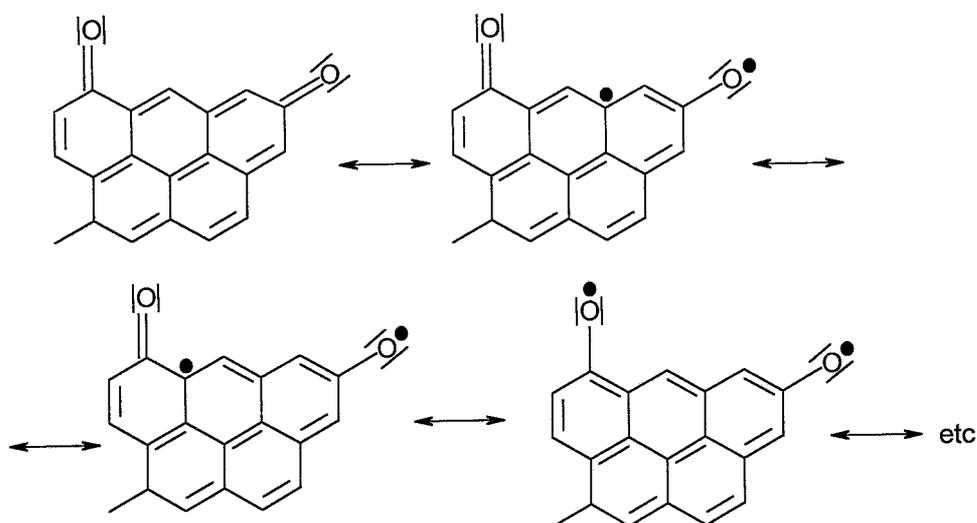
Fiedorow et al. [34] observaram que o coque mais activo era o que apresentava uma composição elementar mais parecida com a da polinaftoquinona (76,9 % C, 2,6% H e 20,5% O).

A variação da composição do coque com o tempo de reacção foi estudada através de várias técnicas. A análise elementar do coque foi feita em catalisadores de fosfato de zircónio [23], tendo-se observado que, com o decorrer da reacção, o coque se ia tornando mais condensado (aumenta a razão C/H) e o teor de oxigénio diminuía, aproximando-se da composição elementar da polinaftoquinona. Ensaios de queima do coque em ar, medindo os produtos da combustão em fosfato de zircónio [42], alumina [43] e em óxidos de lantanídeos [40], revelaram que a razão C/H [(CO+CO<sub>2</sub>)/(2\*H<sub>2</sub>O)] aumentava com o

tempo de reacção. A evolução da velocidade a que o coque era queimado revelou que ele não era uniforme, apresentando uma estrutura que queimava mais rapidamente, constituída por coque mais rico em hidrogénio, e outra estrutura mais condensada, sendo a proporção da segunda maior para tempos mais longos de reacção. A variação da composição química durante a reacção demonstra que, devido à condensação oxidativa do etilbenzeno e do estireno, se formam inicialmente grandes moléculas, as quais, por condensações progressivas vão perdendo vapor de água, formando produtos com uma maior razão C/H e um menor teor em oxigénio [42,43]. Este processo é acelerado para temperaturas mais elevadas [16]. Ensaio de oxidação a temperatura programada (TPO) revelaram a existência de dois picos, o que confirma a heterogeneidade do coque [43].

Foram realizados ensaios de SIMS e XPS nos catalisadores de alumina [43] e fosfato de zircónio [42] novos e com coque, tendo-se obtido resultados idênticos para ambos os materiais. Nos ensaios de SIMS usou-se como referência uma amostra de antraquinona. Subtraindo o espectro da alumina com coque ao espectro da alumina pura, obtém-se um espectro muito semelhante ao da antraquinona. Os ensaios de XPS revelaram que, ao contrário do catalisador novo que apenas tinha um pico, se verificou quer para C 1s, quer para O 1s, a existência de dois picos nos catalisadores com coque. O novo pico observado foi atribuído ao carbono ligado a um grupo carbonilo no pico C 1s a 287,9 eV e a um oxigénio de um grupo carbonilo no pico O 1s a 533,7 eV.

Ensaio de ESR na alumina [34,35] revelaram que a concentração de centros paramagnéticos aumentava com a deposição de coque. Quer a alumina [43], quer o fosfato de zircónio [42] novos não apresentam sinal de ESR, enquanto que os respectivos materiais coqueificados apresentam sinal que depende do seu grau de oxidação. Assim, o catalisador oxidado dá um sinal bastante maior que o catalisador reduzido (catalisador onde se passou apenas etilbenzeno e azoto para reduzir todos os centros oxidados), denotando que a concentração dos centros paramagnéticos é maior no coque oxidado, obtendo-se, em qualquer dos casos, um valor de  $g$  de 2,0037. Os centros paramagnéticos sugeridos são estruturas tipo quinoídais [35,42,43]:



Ensaio de IR no coque separado do catalisador de fosfato de níquel após a reacção de DOE, revelaram que a banda mais intensa era a atribuída às vibrações de estiramento da ligação C=O em grupos quinona ( $1635$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) [21].

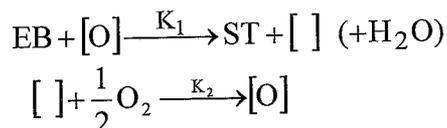
Um factor que também é importante é a origem do depósito de coque. Catalisadores com coque proveniente da oxidação do buteno [23] ou do n-hexano [35] são muito menos activos que com o coque proveniente do etilbenzeno.

### 1.1.2.3 - MECANISMO DA REACÇÃO

Na literatura encontram-se opiniões contraditórias relativamente aos centros activos na reacção de DOE, podendo-se, no entanto, dividi-las em três grupos: os centros activos estão directamente relacionados com a acidez; os centros activos estão apenas relacionados com o coque depositado na superfície do catalisador; e tanto a acidez como o coque desempenham um papel na reacção.

Os que consideram que os centros ácidos são os centros activos pertencem ao grupo que trabalha com Murakami [44-50]. Eles começaram por testar vários óxidos como catalisadores para a DOE (Sn-Bi, Sn-Pb, Sn-Sb, Sn-K, Sn-Li, Sn-P, Pb-P, Cr-P, Fe-P, Cd-P, Mn-P, Mo-P e W-P), tendo chegado à conclusão que o que apresentava melhor desempenho era o Sn-P ( $\text{SnO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ), e que, de uma maneira geral, os catalisadores ácidos tinham maior selectividade em estireno que os catalisadores básicos [46]. Mais tarde, concluíram que o Sn-Si era ainda mais activo que o Sn-P [45,50]. Em seguida, estudaram o

comportamento catalítico do Sn-P [44], tendo considerado que o mecanismo consistia na abstracção do hidrogénio do etilbenzeno pelo oxigénio da rede na superfície formando estireno, sendo a reoxidação do catalisador feita pelo oxigénio da fase gasosa:



onde [O] representa o oxigénio da rede na superfície do catalisador. No catalisador Sn-P, o componente básico (Sn) activa o oxigénio enquanto o componente ácido (P), activa o etilbenzeno. Posteriormente, estudaram a  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , dopada com diferentes percentagens de NaOH [47,48]. Eles observaram que a adição de pequenas quantidades de Na aumentava a actividade do catalisador, e por titulações ácido-base mostraram que a adição de iões Na aumentava muito o número de centros ácidos moderados ( $1,5 < \text{H}_0 < -5,6$ ) e básicos ( $17,2 < \text{pKa} < 26,5$ ), diminuindo os de maior força ácida ( $\text{H}_0 > -5,6$ ).

Os centros de maior força ácida seriam os responsáveis pela desalquilação do etilbenzeno e pela polimerização do estireno. A razão da produção de estireno aumentar na fase inicial do ensaio devia-se ao facto do estireno formado nesta fase se polimerizar, dando coque nos centros ácidos fortes do catalisador, os quais com a deposição de coque são desactivados, ficando o rendimento em estireno estabilizado. Assim, a produção de estireno seria estável desde o início da reacção, mas parte dele seria consumido na deposição de coque.

O papel dos centros básicos com pKa entre 17,2 e 26,5 é adsorver o oxigénio na forma activa e oxidar o intermediário do etilbenzeno adsorvido reversivelmente nos centros ácidos com  $\text{H}_0$  entre 1,5 e -5,6.

O mecanismo proposto é o seguinte (ver Figura 1.2):

- O etilbenzeno coordena-se nos centros ácidos com  $1,5 < \text{H}_0 < -5,6$ , o electrão do anel é doado ao centro ácido, o que realça a natureza ácida do hidrogénio  $\alpha$ ;
- o grupo básico OH adjacente ao centro ácido abstrai o hidrogénio  $\alpha$  do etilbenzeno coordenado no centro ácido, originando uma espécie adsorvida relativamente estável;
- a água formada pela abstracção do hidrogénio  $\alpha$  desorve, originando uma lacuna aniónica que pode activar o oxigénio;
- o oxigénio reversivelmente adsorvido é convertido em espécies  $\text{O}^-$  nos centros básicos com  $17,2 < \text{pKa} < 26,5$ ;

- o intermediário do etilbenzeno reversivelmente adsorvido é activado e o hidrogénio  $\beta$  é abstraído pela espécie  $O^-$  originando estireno e o OH básico, regenerando o centro activo. Este é o passo limitante.

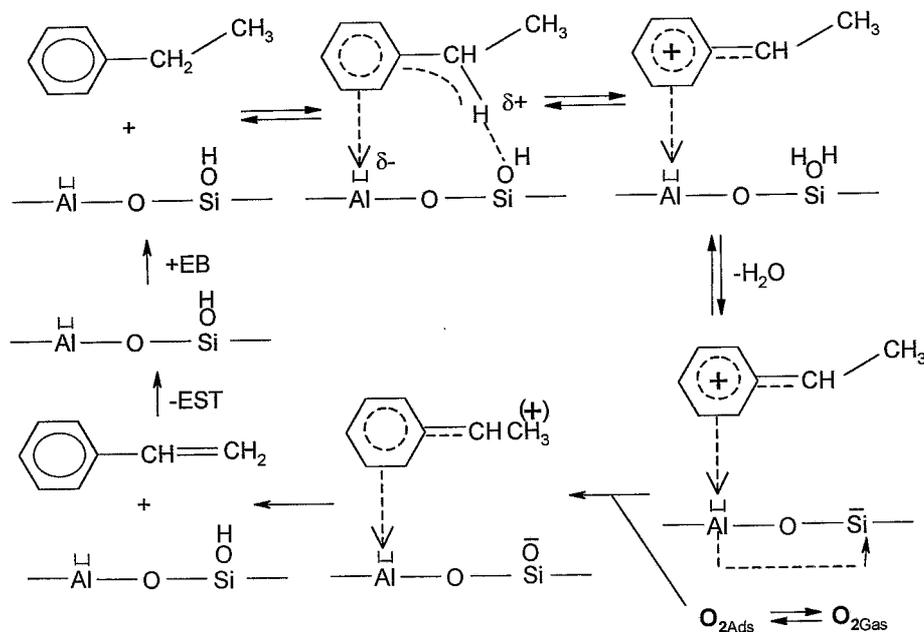


Figura 1.2 – Mecanismo da reacção proposto para a DOE em catalisadores ácidos (adaptado de [48]).

As reacções de combustão são atribuídas à oxidação do depósito de coque formado na superfície dos catalisadores nos centros ácidos fortes com  $H_0 > -5,6$  [49].

Tagiyev et al. [51] estudaram catalisadores de sílica com óxidos de metais alcalino-terrosos, e concluíram que a actividade destes catalisadores estava relacionada com a concentração de centros ácidos fracos com  $pK_a=4,8$ , enquanto que os centros ácidos moderados ( $pK_a$  entre 3,3 e 1,5) e médios ( $pK_a = -4,0$  e  $-6,6$ ) aumentavam as reacções secundárias. Kania e Jurczyk [52] estudaram catalisadores de  $\gamma$ -alumina modificados com a adição de  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $MoO_3$  e  $MgO$ , verificando que a adição de óxidos de ferro e de crómio tinha uma acção positiva, e que os centros ácidos e básicos de força moderada seriam os mais eficientes para a DOE.

No segundo grupo estão aqueles que consideram que a acidez interfere apenas indirectamente, sendo importante na formação de coque, mas que apenas este tem

actividade para a DOE. Esta opinião é a que reúne maior consenso, tendo sido já apresentadas na secção 1.1.2 as razões que levaram a esta conclusão. Tal como já foi referido na secção 1.1.2.2, todos os resultados apontam para um coque com uma estrutura semelhante à da polinaftoquinona, que se demonstrou ser activa na DOE [41]. Foi sugerido um mecanismo redox, em que apenas os grupos quinona/hidroquinona e aroxil/fenol podem participar. Fiedorow et al. [34], em estudos de ESR, encontraram uma relação linear entre a concentração de centros paramagnéticos e o rendimento em estireno, denotando que estes centros seriam os activos na formação de estireno.

Os produtos de oxidação total devem ser provenientes sobretudo da oxidação do coque. Alkhazov et al. [32] fizeram ensaios em que, após a reacção estar a funcionar em estado estacionário por várias horas, interrompiam o fornecimento de etilbenzeno, compensando em azoto para manter o caudal constante. Observaram que a interrupção do fornecimento de etilbenzeno levava a um aumento da velocidade de formação de CO e CO<sub>2</sub>, estabilizando em seguida, após o que começava a diminuir. Este comportamento indica claramente que os óxidos de carbono eram formados essencialmente a partir do coque. A explicação para o facto da produção de CO e CO<sub>2</sub> ser menor na presença de etilbenzeno deve-se a este bloquear parcialmente o acesso do oxigénio ao coque.

O mecanismo da reacção para a DOE, proposto para o fosfato de zircónio [23,53] e para a alumina [35] (e aceite pela maioria dos autores), está representado na Figura 1.3, sendo semelhante ao proposto por Iwasawa et al. [41] para a polinaftoquinona. Os compostos aromáticos reagem com o oxigénio em reacções de oxicondensação formando um coque activo, o qual se mantém constante após se ter obtido um certo nível de recobrimento do catalisador [20,23]; a partir daqui a oxidação do coque a CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>O fica em equilíbrio com o produzido a partir dos hidrocarbonetos e O<sub>2</sub>. O etilbenzeno é desidrogenado nos centros activos tipo quinona, reduzindo-os a hidroquinona e formando estireno. Num segundo passo, os centros reduzidos da superfície do coque são novamente oxidados pelo O<sub>2</sub> formando H<sub>2</sub>O.

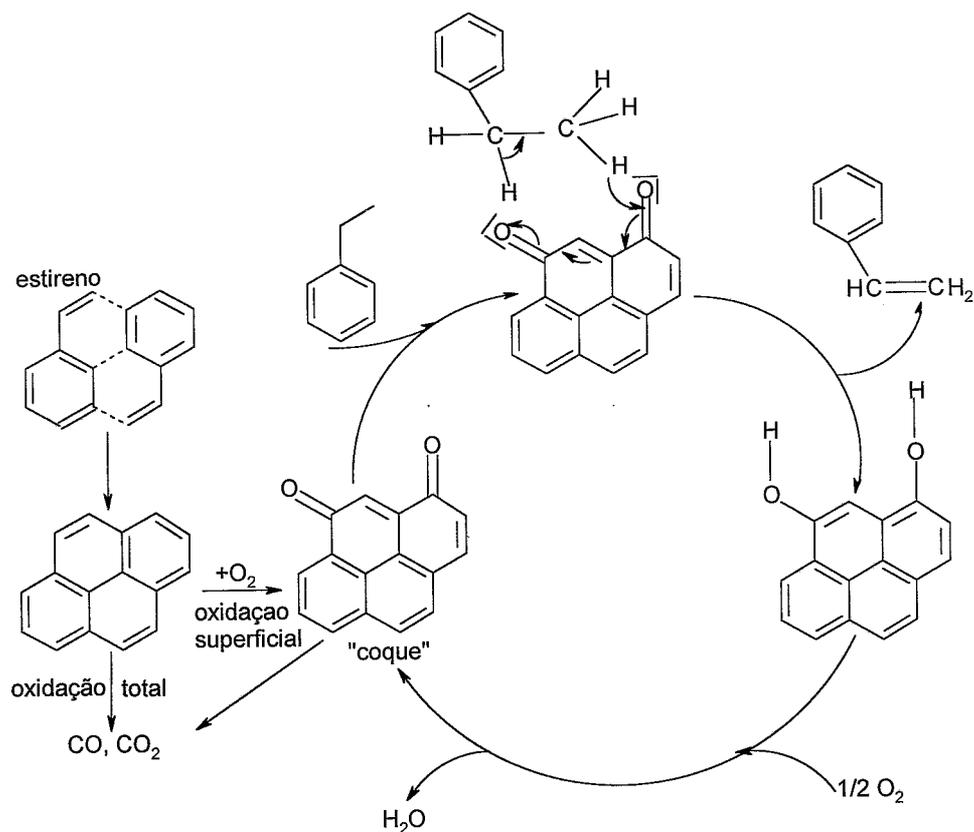


Figura 1.3 – Esquema de reacção da DOE no coque activo (adaptado de [23])

No terceiro grupo, estão aqueles que alegam que, quer o coque, quer a acidez têm um papel directo na reacção de DOE. Neste grupo, destacam-se os que trabalham com Alkhozov. Eles consideram que, antes de se obter a deposição da monocamada de coque, quer este, quer a alumina participam na reacção. Depois de se obter a monocamada de coque, a alumina é desactivada, passando o coque a ser a única superfície activa, tendo ainda verificado que o coque tem uma actividade maior que a alumina [20]. O esquema de reacção proposto é semelhante ao de Tagawa et al. [48] quando os centros ácidos são activos, e ao de Emig e Hofmann [23] quando o coque passa a ser o único catalisador.

Brozyna e Dziewiecki [38] propõem que, durante toda a reacção, quer os centros ácidos, quer o coque são activos. Eles estudaram catalisadores de fosfato de níquel, e observaram uma relação linear entre a acidez de Lewis e o rendimento em estireno. Os centros ácidos de Lewis foram considerado os iões  $\text{Ni}(\text{II})$ .

Em todos os mecanismos propostos, apenas se consideram como subprodutos da reacção o CO<sub>2</sub>, o CO e a formação de coque. Na realidade, estes são os subprodutos mais importantes, mas outros têm sido obtidos, embora em menores quantidades (geralmente inferiores a 1%), como o benzeno [6,8,24,28,47,54], o tolueno [24,28,54], benzaldeído [6-8,24,28,54,55], acetofenona [7,8,24,28,54], ácido benzóico [6,24,28,46,55], fenol [7,24,28], benzofurano [8,24,28] e produtos de elevado ponto de ebulição, provavelmente oligómeros de estireno [47].

#### 1.1.2.4 - CINÉTICA DA REACÇÃO DE DOE

Dos estudos publicados sobre a DOE, alguns autores consideram que a velocidade da produção de estireno é independente da pressão parcial de oxigénio (reacção de ordem zero) [26,41,56]; outros que a velocidade da reacção aumenta com a pressão parcial de oxigénio [6,24,46,54,57,58]; e há ainda quem considere que a velocidade da reacção aumenta com a pressão parcial do oxigénio até um determinado valor, passando depois a ser independente [32].

Quanto à influência da pressão parcial do etilbenzeno, há autores que consideram que a velocidade de produção de estireno aumenta [6,32,54], podendo ser de 2<sup>a</sup> ordem [56], de ordem zero [41] ou ainda que a velocidade de produção de estireno diminui [26,46].

Quanto à influência da temperatura, naturalmente todos os autores consideram que a velocidade de produção de estireno aumenta com a temperatura, mas o mais interessante é que muitos outros consideram que a selectividade em estireno não é afectada pela temperatura [6,7,24,28,40,57,59]; saliente-se que há ainda alguns que consideram que a selectividade em estireno diminui [46].

Vários autores apresentaram estudos cinéticos simplificados, e na Tabela 1.2 apresentam-se as expressões cinéticas e as energias de activação obtidas, podendo-se observar que, para catalisadores diferentes, e com expressões cinéticas diferentes, as energias de activação se encontrem praticamente todas entre as 10 e as 20 kcal/mol.

Foram realizados dois estudos mais aprofundados sobre a cinética da reacção, um por Kozharov et al. [60] em catalisadores de coque/alumina e outro por Emig e colaboradores [39,53] em catalisadores de coque/(fosfato de zircónio).

Tabela 1.2 – Energias de activação obtidas para diferentes catalisadores.

Catalisador	Lei cinética	Ea (kcal/mol)*	Referência
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\frac{k_1 P_{EB}}{(1+k_2 P_{H_2O})(1+k_3 P_{CO})}$	13,2	[32]
Ni-W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$k \frac{a P_{EB}}{1+a P_{EB}} * \frac{b P_{O_2}}{1+b P_{O_2}}$	10,0±1,2	[6]
polinaftoquinona	$k \frac{K_{EB} P_{EB}}{K_{EB} P_{EB} + K_{ST} P_{ST}}$	10,6	[41]
PPAN (poliacrilonitrilo pirolizado)	$k C_{EB}^2 C_{O_2}^0$	18,2±0,5	[56]
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	8**	[54]
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	16,3 a 38,7**	[61]
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\frac{k K_{EB} P_{EB}}{1 + K_{EB} P_{EB}}$	18	[26]
MgO-SiO <sub>2</sub>	$\frac{k a_{O_2} a_{EB} P_{O_2} P_{EB}}{(1 + a_{O_2} P_{O_2} + a_{EB} P_{EB})^2}$	24,1	[51]

\* A energia de activação refere-se à constante cinética k.

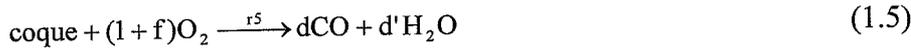
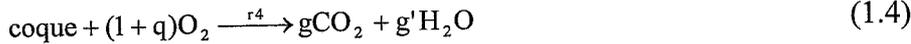
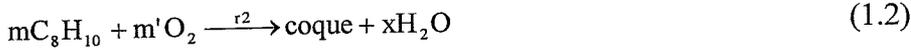
\*\* Energias de activação aparentes.

Kozharov et al. [60] partiram das seguintes premissas:

- O estireno é formado na interacção do etilbenzeno adsorvido com o oxigénio da superfície, sendo o passo controlante da reacção a retirada do átomo de hidrogénio do grupo etilo, com a formação e dessorção rápida do estireno e água. A superfície reduzida é rapidamente reoxidada com o oxigénio da fase gasosa.
- O etilbenzeno e o estireno na superfície oxidada são sujeitos a condensações oxidativas com formação de coque, sendo a reactividade dos dois hidrocarbonetos semelhante.
- Os óxidos de carbono são formados directamente do coque na sua interacção com o oxigénio da fase gasosa, e em estado estacionário a velocidade da combustão não depende da sua quantidade no catalisador.

Assim as reacções envolvidas em estado estacionário são:





onde  $m, m', n, n', x, y, g, g', d, d', q$  e  $f$  são coeficientes estequiométricos.

As velocidades das reacções de desaparecimento do etilbenzeno e formação do estireno,  $CO_2$  e  $CO$  são:

$$-r_{EB} = r_1 + r_2 = \frac{k_1 P_{EB} P_{O_2}^{0,5} + k_2 P_{EB} P_{O_2}}{D} \quad (1.6)$$

$$r_{ST} = r_1 - r_3 = \frac{k_1 P_{EB} P_{O_2}^{0,5} - k_3 P_{ST} P_{O_2}}{D} \quad (1.7)$$

$$r_{CO_2} = r_4 = k_4 P_{O_2} \quad (1.8)$$

$$r_{CO} = r_5 = k_5 P_{O_2} \quad (1.9)$$

onde

$$D = a_1 P_{O_2}^{0,5} + a_2 P_{EB} + a_4 P_{ST} + (a_3 P_{EB} + a_5 P_{ST}) P_{O_2}^{0,5} \quad (1.10)$$

$a_1$  a  $a_5$  são coeficientes de adsorção, que podem incluir constantes de equilíbrio dos passos rápidos e  $k_1$  a  $k_5$  são constantes de velocidade. Considerando que a reactividade do etilbenzeno e do estireno na formação de coque são iguais, pode-se assumir que  $a_2=a_4$ ,  $a_3=a_5$  e que  $k_2=k_3$ . Do ajuste das equações aos resultados experimentais chegaram às seguintes constantes:

$$k_1 = 2,2 \cdot 10^6 \exp(-72300/RT), \quad \text{mol/l.h.kPa}^{1,5}$$

$$k_2 = 1,4 \cdot 10^6 \exp(-79400/RT), \quad \text{mol/l.h.kPa}^2$$

$$k_4 = 3,4 \cdot 10^8 \exp(-113700/RT), \quad \text{mol/l.h.kPa}$$

$$k_5 = 9,8 \cdot 10^7 \exp(-110800/RT), \quad \text{mol/l.h.kPa}$$

$$a_1 = 7,0 \cdot 10^{-8} \exp(77300/RT), \quad \text{kPa}^{-0,5}$$

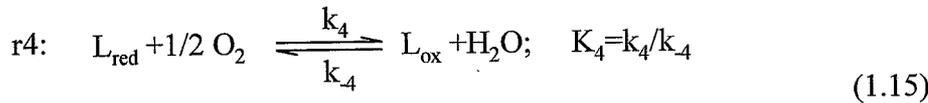
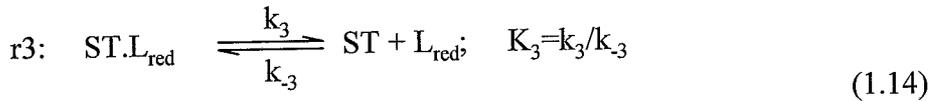
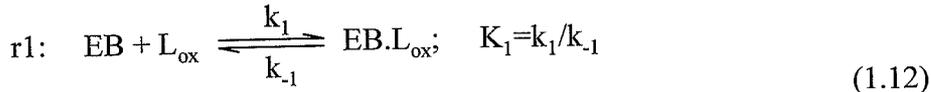
$$a_2 = 2,9 \cdot 10^{-2} \exp(32000/RT), \quad \text{kPa}^{-1}$$

$$a_3 = 1,3 \cdot 10^{-5} \exp(35000/RT), \quad \text{kPa}^{-1,5}$$

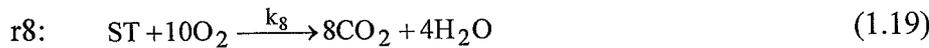
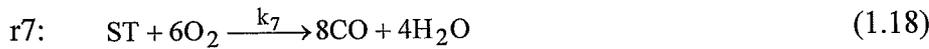
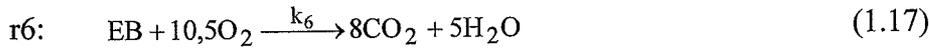
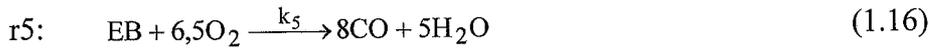
notando que  $a_1 \ll a_2 \gg a_3$  pode-se simplificar a equação (1.10) para

$$D = a_2 (P_{EB} + P_{ST}) \quad (1.11)$$

Emig e colaboradores [39,53] partindo do esquema de reacção apresentado na Figura 1.3, formularam o seguinte mecanismo redox para a reacção principal, no qual a abstracção do hidrogénio é considerada o passo limitante:



Embora os óxidos de carbono sejam formados pelo coque activo, no estado estacionário a estequiometria para as reacções de oxidação pode ser representada por:



A partir das reacções de superfície (1.12 a 1.15), e assumindo que o número total de centros activos é constante, a velocidade de reacção global pode ser escrita como:

$$r2 = \frac{k_2 K_1 C_{EB} \sqrt{C_{O_2}}}{\sqrt{C_{O_2}} + K_1 C_{EB} \sqrt{C_{O_2}} + C_{H_2O}/K_4 + C_{H_2O} C_{ST}/K_3 K_4} \quad (1.20)$$

Foram utilizadas equações segundo leis de potência para descrever as velocidades de oxidação total:

$$r5 = k_5 C_{EB} C_{O_2} \quad (1.21)$$

$$r6 = k_6 C_{EB} C_{O_2} \quad (1.22)$$

$$r7 = k_7 C_{ST} C_{O_2} \quad (1.23)$$

$$r8 = k_8 C_{ST} C_{O_2} \quad (1.24)$$

A dependência da temperatura nas constantes de velocidade, bem como nas constantes de equilíbrio é assumida como:

$$k_j = k_{0j} \exp(-E_j/RT), \quad j=2, 5, 6, 7, 8 \quad (1.25)$$

$$K_4 = K_{04} \exp(-\Delta G_4^0/RT) \quad (1.26)$$

$$K_j = K_{0j} \exp(-\Delta H_{ads,j}^0/RT), \quad j=1, 3 \quad (1.27)$$

Usando como modelo um reactor de escoamento pistão pseudo-homogéneo, obtiveram as seguintes constantes:

$k_{02}=0,406.10^{14} \text{ kmol/kg}_{cat}.h$	$E_2=0,180.10^3 \text{ kJ/mol}$
$k_{05}=0,217.10^{13} \text{ m}^6/\text{kg}_{cat}.\text{kmol}.h$	$E_5=0,150.10^3 \text{ kJ/mol}$
$k_{06}=0,111.10^{14} \text{ m}^6/\text{kg}_{cat}.\text{kmol}.h$	$E_6=0,146.10^3 \text{ kJ/mol}$
$k_{07}=0,258.10^{12} \text{ m}^6/\text{kg}_{cat}.\text{kmol}.h$	$E_7=0,150.10^3 \text{ kJ/mol}$
$k_{08}=0,167.10^{13} \text{ m}^6/\text{kg}_{cat}.\text{kmol}.h$	$E_8=0,147.10^3 \text{ kJ/mol}$
$K_{01}=0,153.10^{-4} \text{ m}^3/\text{kmol}$	$\Delta H_{ad,1}^0 = -0,675.10^2 \text{ kJ/mol}$
$K_{03}=0,450.10^3 \text{ kmol/m}^3$	$\Delta H_{des,3}^0 = 0,142.10^3 \text{ kJ/mol}$
$K_{04}=0,642.10^{-3} (\text{kmol/m}^3)^{1/2}$	$\Delta G_4^0 = -0,750.10^2 \text{ kJ/mol}$

### 1.1.3 - DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO ETILBENZENO EM CARVÕES ACTIVADOS

Os estudos realizados em materiais com propriedades ácido-base, em que se chegou à conclusão de que o coque seria o verdadeiro catalisador da reacção de DOE, e que o material original apenas fornecia as propriedades ácido-base para formar o coque, após o que servia apenas de suporte, levaram alguns autores a testarem o carvão activado como catalisador. Este poderá ter características semelhantes ao coque activo, mas tem ainda as seguintes vantagens: uma grande área superficial; pode-se controlar a sua porosidade e química superficial; eliminam-se os problemas ambientais do uso de óxidos metálicos; e é um material relativamente barato.

Iwasawa et al. [41] mostraram que a polinaftoquinona, um material carbonado, era activa para a DOE a baixas temperaturas, tendo-se obtido a 200 °C uma selectividade de perto de 100%, embora com conversão de apenas 2%. Mais tarde, Degannes e Ruthven [56], usando poliacrilonitrilo pirolisado (PPAN) obtiveram também resultados animadores para este tipo de materiais.

Alkhazov et al. [62] foram dos primeiros a testarem carvões activados. Eles observaram que a reacção de DOE poderia ser realizada a temperaturas mais baixas (350-400 °C) do que as normalmente usadas com os catalisadores de óxidos mistos (450-550°C).

Ao contrário destes, os carvões activados apresentavam uma actividade inicial alta, diminuindo em seguida para valores em estado estacionário mais baixos. Eles observaram que este facto se devia à deposição de coque sobre a superfície do carvão activado. Este coque formado também era activo para a DOE, na medida em que a área superficial diminuía de um factor de 39 enquanto que a actividade apenas diminuía de um factor de 2. O rendimento de CO<sub>2</sub> e CO aumentava nos instantes iniciais, estabilizando em seguida. Este aumento devia-se ao facto de quer o CO quer o CO<sub>2</sub> serem formados preferencialmente a partir do coque, o qual gasifica mais rapidamente que o carvão em si. Mais tarde [63], estudaram a DOE em carvões activados em regime não estacionário. Fazendo pulsos sucessivos de etilbenzeno e azoto sobre um carvão activado, observaram que o rendimento em estireno era muito alto no primeiro pulso, mas que rapidamente decrescia nos pulsos seguintes até chegar a zero. Fazendo passar oxigénio pelo carvão ele voltava a recuperar a sua actividade, e o processo poderia ser repetido. Concluíram assim que o oxigénio quimisorvido no carvão activado participava na reacção e que era consumido na formação de estireno, ficando o carvão reduzido, o qual poderia ser novamente oxidado fazendo passar oxigénio. O mecanismo para a DOE em carvões activados é semelhante ao apresentado para o coque activo para os catalisadores ácidos apresentado na secção 1.1.2.3. Fazendo pulsos de etilbenzeno e ar observaram que, com o aumento do número de pulsos, o rendimento em estireno e a área superficial baixavam e que o rendimento em CO e CO<sub>2</sub> aumentavam até se atingir o estado estacionário. Se se tratasse o carvão activado com O<sub>2</sub>, o coque era preferencialmente queimado, conseguindo-se regenerar o catalisador. Estes resultados levaram a realizar experiências sempre em estado não-estacionário, regenerando periodicamente o catalisador. Para isso, utilizaram dois reactores em paralelo, enquanto a reacção se dava num dos reactores, no outro passava oxigénio para regenerar o catalisador. Ao fim de 10 min, trocavam as alimentações aos reactores. Com este sistema conseguiram obter um rendimento em estireno à volta de 70-78% e selectividades de 92-96% a 400 °C.

Mais recentemente, têm surgido alguns trabalhos com carvões activados, tendo-se conseguido excelentes resultados com peneiros moleculares de carbono [64-65]. Grunewald e Drago [65] trabalhou a 350 °C com PPAN, alumina, carvão activado e peneiros moleculares de carbono. A alumina não era activa a esta temperatura. Dos resultados com PPAN, com diferentes áreas específicas, chegou-se à conclusão que a área tinha um papel importante. No entanto observaram que não havia uma relação directa entre a área específica e a produção de estireno, pois o carvão activado tinha uma área

superficial muito maior que os PPAN, não se verificando um aumento proporcional na produção de estireno. O resultado mais importante foi que o peneiro molecular de carbono (AX21) deu resultados excepcionais: conversão de 80 % e selectividade de 90 %, mesmo ao fim de 5 dias de ensaio. Um dos factores importantes para este resultado era a elevada área superficial e a extraordinária capacidade de adsorção deste material. Mais tarde, os mesmos autores [58] vieram contradizer este resultado, e o mesmo material já só dava 56 % de conversão e 50 % de selectividade, sendo os melhores resultados obtidos para conversões de 65% e selectividades de 70 % a 360 °C. Nesse trabalho, estudaram diferentes materiais carbonados, diferindo sobretudo na sua textura, tendo verificado que o maior problema era a deposição de coque. Embora não tenham encontrado uma relação directa entre a actividade e área superficial, verificaram que os catalisadores mais activos seriam os que tivessem maior quantidade de mesoporos e área externa. Para estes autores, o coque seria consequência da polimerização do estireno e sua subsequente decomposição térmica. Para evitar a deposição de coque testaram diferentes inibidores de polimerização, tendo verificado que com a adição de  $CBr_4$  não se observava a deposição de coque.

Guerrero-Ruiz e Rodríguez-Ramos [66] estudaram a DOE em grafites e carvões activados. As grafites foram usadas como modelo de materiais de carbono não porosos, tendo verificado que a actividade aumentava ligeiramente nos instantes iniciais da reacção, estabilizando em seguida, ao mesmo tempo que havia deposição de coque, o que denota a maior actividade do coque do que a própria grafite. Foram usadas duas grafites, uma com 300 e outra com 200  $m^2/g$ , e as actividades encontradas foram semelhantes, não se podendo relacionar com a área dos materiais. Os carvões activados utilizados foram dois com a mesma área superficial (cerca de 1000  $m^2/g$ ), mas com diferentes texturas, um sobretudo microporoso e o outro com uma textura mais larga. Para o material com poros mais pequenos a actividade é alta no início, mas diminui com o decorrer da reacção, enquanto que na amostra com poros maiores, a actividade aumenta ligeiramente no início da reacção estabilizando em seguida. Estes resultados devem-se à deposição de coque que bloqueia rapidamente os poros pequenos. Uma textura adequada, provavelmente com mesoporos, é um parâmetro importante na actividade catalítica dos carvões activados. Estes são mais selectivos que as grafites, estando os grupos funcionais com hidrogénio móvel directamente relacionados com a selectividade para a formação de estireno.

Finalmente, num trabalho publicado por Kane et al. [67], em que se estudaram diferentes materiais carbonados, chegou-se a conclusões semelhantes às obtidas por Drago e Jurczyk [58] e Guerrero-Ruiz e Rodríguez-Ramos [66], de que havia deposição de coque

e que materiais com dimensões de poros maiores, constituídos sobretudo por mesoporos e macroporos apresentavam melhores desempenhos na DOE, na medida em que os microporos mais pequenos são rapidamente bloqueados.

Nestes trabalhos, os resultados são sobretudo descritos em termos da textura do catalisador, esquecendo outro factor importante, nomeadamente a natureza química superficial do carvão activado. Está ainda por fazer um estudo sistemático da influência dos grupos funcionais dos carvões activados no seu desempenho na DOE.

Embora o carvão activado seja sobretudo usado como suporte para catalisadores, o seu uso como catalisador por si só tem crescido rapidamente. Para além da reacção de DOE outras reacções têm sido referidas como catalisadas pelo carvão activado: reacções de oxidação com oxigénio e halogéneos como a oxidação do  $\text{SO}_2$  e a produção de  $\text{COCl}_2$  a partir do  $\text{CO}$  e  $\text{Cl}_2$  [68], redução de  $\text{NO}$  [69], desidratação e desidrogenação do 2-propanol [70] e do etanol [71,72], desidrogenação oxidativa e desidratação do metanol, propanol e propanal [73], oxidação de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  [74], desidrogenação oxidativa do ciclohexanol [75], oxidação do isoborneol [76], entre outras ([77] e referências aí citadas).

Um excelente artigo de revisão sobre a utilização de materiais de carbono em catálise foi recentemente publicado por Radovic e Rodríguez-Reinoso [77], no qual se pode observar que o interesse pelo uso de carvões activados em catálise tem registado um crescimento exponencial, que se reflecte na quantidade de publicações nos anos mais recentes [78]. Para este crescimento tem contribuído o maior conhecimento dos diversos aspectos ligados a estes materiais, nomeadamente da sua textura e da natureza da química superficial.

Uma das grandes vantagens do carvão activado é a grande facilidade de se poderem moldar as suas propriedades de modo a se adaptarem ao processo catalítico em questão. No passado a principal preocupação era de actuar sobre as características texturais, nomeadamente área superficial e porosidade, mas recentemente tem-se observado que a maior potencialidade para o crescimento do uso de carvões activados em catálise é o melhor conhecimento, e conseqüente controle, da química superficial [77,79,80].

#### 1.1.4 - CONCLUSÃO

Na Tabela 1.3 apresentam-se os resultados mais significativos, bem como as condições operatórias, dos trabalhos publicados para a reacção de DOE. Verifica-se que se podem encontrar catalisadores com bons desempenhos, trabalhando quer com óxidos com

propriedades semicondutoras contendo metais com valência múltipla, quer com óxidos com propriedades ácido-base, quer com carvões activados. Os catalisadores de óxidos semicondutores contendo metais de valência múltipla têm a desvantagem de necessitar de introdução de vapor de água para evitar a deposição de coque. Os carvões activados operam a temperaturas bastante inferiores (de 100 a 200 °C) às dos outros tipos de catalisadores, o que aliado ao seu baixo custo, fazem deles um dos mais promissores neste tipo de reacção.

Tabela 1.3 - Resultados mais significativos, bem como as condições operatórias, dos trabalhos publicados para a reacção de DOE.

Ano	Catalisador	A <sub>sup</sub> (m <sup>2</sup> /g)	T (°C)	EB/O <sub>2</sub>	EB/inerte	W/F (g <sub>cat</sub> h/g <sub>EB</sub> )	X (%)	S (%)	Ref.
1972	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	500	1/1,3	1/4,7	GHSV=700 h <sup>-1</sup>	53	78	[18]
1973	polinaftoquinona	-	200	-	-	-	2,1	100	[41]
1974	Ni/W-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2	460	1/1	1/8	18,8	40	77	[6]
1978	AC	-	400	1/0,63	-	GHSV=1000 h <sup>-1</sup>	70-78	92-98	[63]
1979	PPAN	19	325	1/43	1/163	260,6	<80	<100	[56]
1981	SnO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,9	450	1/0,75	1/2,35	0,204	32	83	[28]
1981	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> c/0,1% B	-	500	1/0,92	1/3,16	GHSV=3333 h <sup>-1</sup>	77	88	[34]
1982	Sn-SiO <sub>2</sub>	-	450	1/0,69	1/5,2	0,22	60	90	[45]
1983	Zr-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	450	1/1	1/10	3,14	55	86	[23]
1984	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	260	450	1/1,6	1/14,4	1,34	62	71	[26]
1984	BeO-SiO <sub>2</sub>	-	500	1/1,3	1/4,7	LHSV =0,5 h <sup>-1</sup>	46	90	[51]
1987	Pr-Mo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	225	500	2/1	1/33,3	GHSV=900 h <sup>-1</sup>	67	86	[40]
1987	CMS	-	300	-	-	LHSV=0,43 h <sup>-1</sup>	30	95	[64]
1988	Ce-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12,6	605	1/1,12	1/15,8	GHSV=1120 h <sup>-1</sup>	76	90	[24]
1990	AX21 (CMS)	3000	350	1/1,57	1/5,92	2,88	80	90	[65]
1991	Sn-Zr-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	70	500	1/1	1/10	0,9	64	83	[28]
1992	V-Mg-O	-	480	1/1	1/10	LHSV=0,5 h <sup>-1</sup>	72	90	[8]
1994	Amb 563 (AC)	680	360	1/1,57	1/5,92	5,76	79	71	[58]
1994	AC-M (AC)	976	350	1/8,57	1/32,9	0,64	20	61	[66]
1995	MgV <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<1	500	1/1	1/48	3,2	30	97	[9]
1996	V-Cr-Co-Mg-O	12	530	1/1	1/20	τ=0,2 s	47	86	[10]
1997	La-Mn-Si-O	-	425	1/6,78	1/25,5	τ=20 s	23	66	[12]

AC - Carvão activado, CMS - peneiro molecular de carbono, PPAN - poliacrilonitrilo pirolisado

## 1.2 – CARVÕES ACTIVADOS

Nesta secção pretende-se apenas fazer uma breve introdução aos carvões activados e às técnicas usadas para caracterizar a sua química superficial no decorrer deste trabalho.

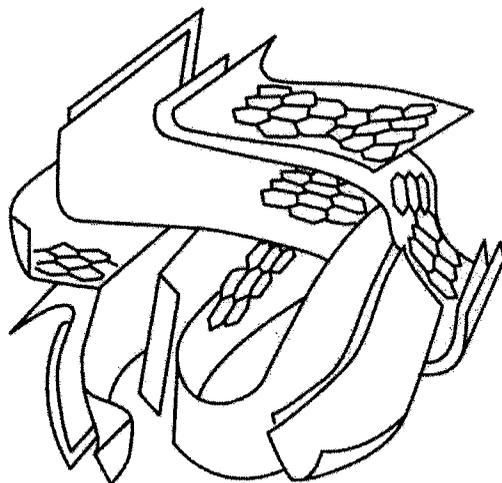


Figura 1.4 - Representação esquemática da microestrutura de um carvão activado (adaptado de [81]).

Na Figura 1.4 representa-se esquematicamente a estrutura dos carvões activados, tal como é actualmente aceite, a qual é constituída por camadas de grafenos de diferentes tamanhos e orientações, lembrando folhas de papel amarrotado. O espaço entre as diferentes camadas aromáticas é variável e geralmente de dimensões moleculares, constituindo os microporos. O grau de desordem na estrutura dos materiais depende do precursor e do tipo de tratamento efectuado, sendo os microporos considerados, pelo menos localmente, como fendas [82]. As camadas aromáticas contêm defeitos na sua estrutura, tais como lacunas, que juntamente com os bordos dessas camadas constituem os locais mais reactivos do carvão activado. Os átomos de carbono aí localizados têm valências livres, podendo reagir facilmente com heteroátomos, tais como o oxigénio, hidrogénio, azoto e enxofre, dando lugar a diferentes grupos superficiais [81].

Os grupos superficiais contendo oxigénio são sem dúvida os mais importantes, havendo na literatura muitos trabalhos no sentido de os identificar e quantificar. Os trabalhos pioneiros nesta área são os do grupo de Boehm [83-85] e de Donnet [86] nos anos 60. Em artigos de revisão recentes Boehm [87,88] propõe os seguintes grupos ácidos nas superfícies dos carvões activados (ver Figura 1.5): ácidos carboxílicos (a), anidridos

carboxílicos (b), lactonas (c), lactóis (d), hidroxilo (e), carbonilo (f), quinonas (g) e tipo éter (xanteno) (h). Como grupos básicos o mesmo autor sugere grupos tipo pirona (i).

As ligações dos grupos presentes na superfície do carvão activado são fortemente influenciadas pela natureza quer do local do substrato a que estão ligados, quer dos grupos vizinhos, havendo fortes evidências de que estruturas superficiais com formas mesoméricas descreverão melhor a química dos grupos superficiais [89].

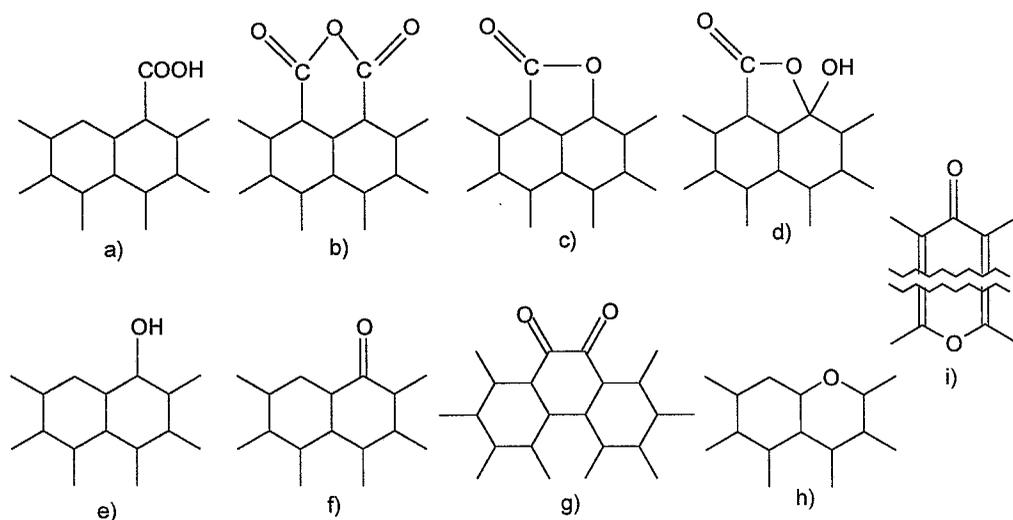


Figura 1.5 – Possíveis estruturas dos grupos superficiais na superfície do carvão activado. Adaptado de [88].

Como já se referiu, o desempenho dos carvões activados em adsorção e em catálise depende fundamentalmente da sua textura e da sua química superficial. A natureza e a concentração dos grupos superficiais pode ser alterada de forma a adaptar-se às especificidades da aplicação pretendida. As principais formas de actuar sobre a química superficial são os tratamentos oxidantes e os tratamentos térmicos.

Os tratamentos oxidantes podem ser em fase líquida, usando-se como agentes oxidantes o ácido nítrico, o peróxido de hidrogénio, o hipoclorito de sódio, o permanganato de potássio, entre outros. Nos tratamentos em fase gasosa usam-se sobretudo o oxigénio, óxidos de azoto e o ozono [81].

Os tratamentos térmicos, embora possam ser realizados em atmosfera reactiva, são geralmente conduzidos em atmosfera inerte de forma a eliminar selectivamente determinados grupos superficiais.

Várias técnicas podem ser usadas para identificar e/ou quantificar os diferentes grupos superficiais nos carvões activados [79], fazendo-se em seguida uma pequena revisão das técnicas usadas neste trabalho.

### - Neutralizações selectivas

O método das neutralizações selectivas, mais conhecido como titulações de Boehm [83-85], consiste em neutralizar os grupos superficiais de acordo com o seu carácter ácido, usando-se bases com uma gama alargada de valores de pKa do ácido conjugado. Assim uma base com um determinado pKa do ácido conjugado só neutralizará os grupos funcionais que tenham valores de pKa abaixo desse. As bases normalmente usadas são soluções de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e etóxido de sódio ( $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ). Assumindo que os grupos presentes na superfície do carvão se comportam de forma semelhante aos compostos orgânicos em solução, é razoável esperar que: o  $\text{NaHCO}_3$  titule somente os grupos carboxílicos; o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  titule os grupos carboxílicos mais os lactónicos; o  $\text{NaOH}$  titule os grupos carboxílicos, lactónicos e fenólicos; e o  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  titule os grupos carboxílicos, lactónicos, fenólicos e carbonilos. A quantidade de cada grupo pode ser estimada pela diferença. O  $\text{HCl}$  tem sido usado para determinar a quantidade de grupos com carácter básico.

A determinação da quantidade de grupos superficiais por este método está sujeita a várias fontes de erro: os tempos de equilíbrio são longos, sobretudo para materiais muito microporosos; a proximidade dos grupos superficiais adjacentes altera as propriedades de cada um deles por quelação; a própria estrutura do carvão, sobretudo nas bordas das camadas de grafenos, altera as propriedades dos grupos por ressonância [79]. Verificam-se problemas de irreprodutibilidade sobretudo quando não se dispõe de grandes quantidades de amostra. Outro factor importante é que a quantidade de oxigénio que se consegue determinar por esta técnica é geralmente inferior a metade do oxigénio total determinado por análise elementar [87,89,90]. Para justificar este facto, Papirer et al. [90] realçam as dificuldades de neutralizar quantitativamente os grupos ácidos localizados nos anéis poliaromáticos, os quais são susceptíveis de mesomerizar e de sofrer rearranjos. Boehm [87] prevê que o oxigénio não determinado por esta técnica pertencerá a grupos tipo éter, ou ainda a grupos carbonilo menos reactivos. Para Ehrburger [89] a discrepância observada dever-se-á a dificuldades em determinar com precisão as quantidades dos diferentes grupos presentes. Zawadzki [91,92], em estudos por infravermelho de carvões após as titulações de Boehm, conclui que as neutralizações são apenas parciais, não permitindo tirar

informações quanto à estrutura química ou concentração de um determinado grupo superficial.

### - Espectroscopia de infravermelho associada a transformadas de Fourier (FTIR)

O uso da espectroscopia de infravermelho deveria ser uma técnica muito importante no estudo dos grupos superficiais dos carvões activados pois ela deveria permitir observar os grupos presentes, bem como as modificações por eles sofridas nos tratamentos efectuados e nas reacções de superfície. Infelizmente a aplicação desta técnica aos carvões activados apresenta vários problemas difíceis de ultrapassar, sendo o maior relacionado com o facto do carvão activado ser um material negro, absorvendo a maior parte da energia. Existe uma banda de absorção completa em toda a região do visível, terminando na região do infravermelho [91]. A identificação dos grupos superficiais por esta técnica é também complicada visto que é irrealista considerá-los como grupos isolados como na química orgânica clássica [93,94].

Na maioria dos trabalhos publicados em que se estudam materiais de carbono por infravermelho encontram-se geralmente 3 bandas, uma à volta dos  $1750\text{ cm}^{-1}$ , outra à volta dos  $1600\text{ cm}^{-1}$  e uma banda mais larga centrada a  $1250\text{ cm}^{-1}$  [93-99]. A banda a  $1750\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação C=O em grupos carboxílicos, anidridos e lactonas. A banda mais larga, centrada a  $1250\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação C-O em ácidos carboxílicos, anidridos, fenóis, lactonas e éteres. Quanto a estas duas bandas todos os autores estão de acordo, o mesmo não acontecendo com a banda a  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Têm surgido na literatura várias discussões acerca desta banda [91,100,101], sendo as interpretações mais plausíveis as seguintes: estiramento das ligações C=C em sistemas poliaromáticos, ligação C=O altamente conjugada ou em quelatos [98], grupos tipo quinona e grupos ceto-enol. No entanto a interpretação para a banda a  $1600\text{ cm}^{-1}$  que tem tido mais consenso é a de que se refere a grupos carbonilo/quinona [93,96-98,102-104], embora alguns lhe associem ao mesmo tempo o estiramento C=C em sistemas poliaromáticos.

### - Espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS)

Na técnica de espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS) mede-se a energia cinética dos electrões emitidos pelos átomos quando sujeitos a uma radiação de raios X. O espectro de energias resultante da emissão desses electrões contém informação sobre a

composição elementar e a natureza das ligações químicas entre os átomos que constituem a superfície.

Esta é uma técnica muito sensível para a detecção de heteroátomos, com excepção do hidrogénio, na superfície dos materiais de carbono. A identificação dos grupos funcionais é feita a partir do deslocamento nas energias de ligação que os átomos sofrem em função da natureza do(s) átomo(s) a que estão ligados. As quantidades de cada um dos grupos presentes são obtidas pela desconvolução dos picos do C 1s, O 1s e N 1s nos picos individualizados pertencentes a cada grupo superficial. Quer a posição dos picos, quer o modo de desconvolução, são ainda matérias de muita discussão, como se pode observar em algumas das publicações nesta área [94,105-109]. Na Tabela 1.4 apresentam-se as posições dos picos geralmente aceites. Quanto ao melhor método para a desconvolução dos picos, os trabalhos de Desimoni et al [110-111] são uma boa referência.

Tabela 1.4 - Energias de ligação (em eV) para algumas das espécies C 1s, O 1s e N 1s. Adaptado de [109,111,112].

tipo de átomos de carbono (região C 1s)	tipo de átomos de oxigénio (região O 1s)	tipo de átomos de azoto (região N 1s)
Grafite, aromático: 284,6	C=O (anidridos, lactonas), fenóis, éter: 532,3	CN, NH <sub>2</sub> : 399,0-401,0
Alifáticos, C-NH <sub>2</sub> : 285,1-285,3	Carbonilos: 531,1	NH <sub>3</sub> : 402,0-403,0
Álcoois, fenóis, CN: 286,1	C-O (anidridos, lactonas), ceto-enol: 533,3	NO <sub>2</sub> : ~407
Ceto-enol, C-NO <sub>2</sub> : 286,4	Ácidos carboxílicos: 534,2	
Carbonilos: 287,6	H <sub>2</sub> O: 536,1	
Carboxílicos: 288,1-289,1		
Carbonatos, CO <sub>2</sub> , shake up: 290,6		

Esta técnica apenas analisa as primeiras 10 a 20 camadas atómicas junto à superfície, que correspondem a cerca de 10-15 nm de profundidade [81], o que faz dela uma técnica ideal para a análise de superfícies, nomeadamente das fibras de carbono e grafites. Quando aplicada a carvões activados esta técnica poderá ter algumas limitações:

- A superfície externa dos carvões activados, que é apenas uma fracção muito pequena da superfície total, pode não ser representativa de todo o material [79,113]; os carvões são muito reactivos com o oxigénio e a humidade atmosférica [114], sendo a superfície exterior a mais afectada.

- Sendo os carvões activados materiais muito porosos, os vazios correspondentes aos poros podem afectar os resultados finais das análises, uma vez que a superfície não é plana.
- Outro factor que deve ser tido em conta é que as análises de XPS se fazem em alto vácuo (cerca de  $10^{-9}$  torr), condições bastante diferentes das condições usadas nas aplicações dos carvões, podendo mesmo ocorrer reestruturação da superfície [79].

### - Dessorção a temperatura programada (TPD)

A técnica de TPD tem vindo cada vez mais a ser usada para caracterizar a química superficial dos carvões activados. Os grupos superficiais decompõem-se termicamente originando sobretudo CO e CO<sub>2</sub> e em alguns casos H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>. Da temperatura de decomposição podem-se identificar os grupos presentes, e através da integração dos espectros obtém-se as suas quantidades. A temperatura e a forma como se decompõem os diversos grupos tem sido objecto de muitos estudos, encontrando-se discrepâncias entre os diversos autores. Na Figura 1.6 apresenta-se esquematicamente a superfície de um carvão activado, realçando a temperatura e o tipo de decomposição de cada um dos grupos presentes.

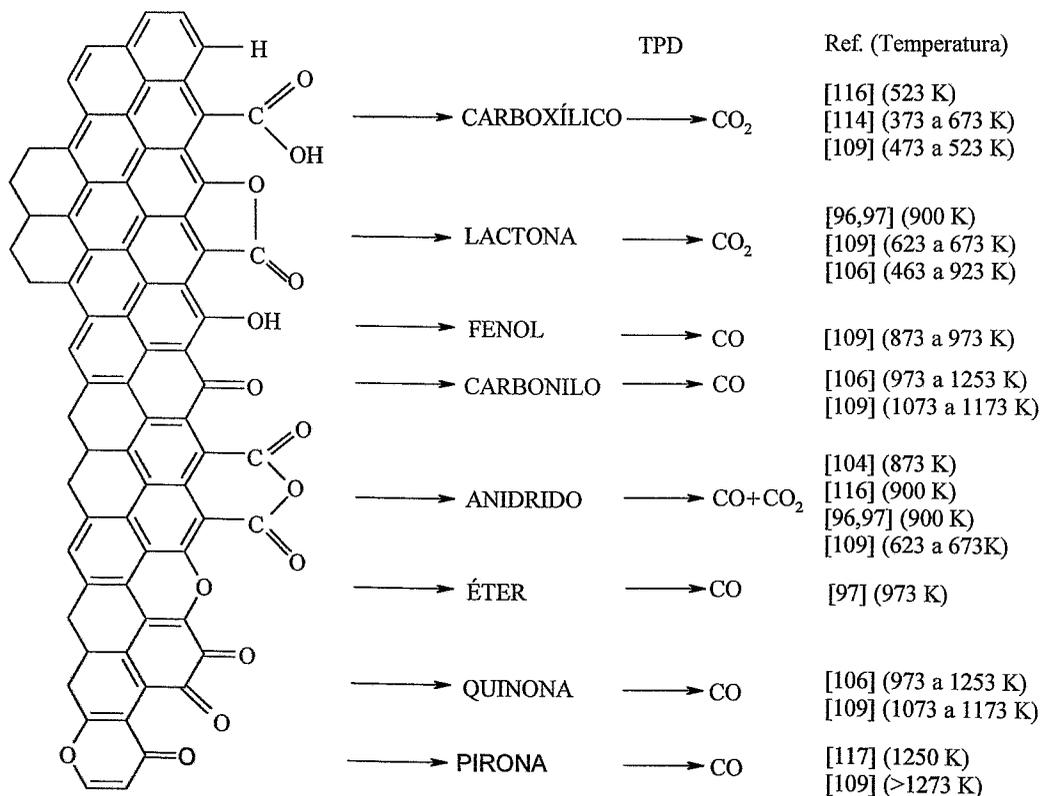


Figura 1.6 – Representação esquemática dos grupos superficiais e sua decomposição por TPD.

A interpretação dos espectros de TPD não é fácil. Praticamente todos os autores se limitam a quantificar as quantidades totais de CO e CO<sub>2</sub>, e apenas distinguem qualitativamente entre os grupos que saem a baixas e a altas temperaturas. O principal problema resulta do facto dos picos serem pouco resolvidos, sendo geralmente constituídos por picos largos, embora se possa observar a existência de diferentes contribuições que se reflectem na presença de ombros mais ou menos pronunciados. Mesmo usando velocidades de aquecimento muito baixas não se consegue melhorar muito a resolução dos picos. Isto deve-se ao facto dos grupos presentes na superfície do carvão activado terem uma distribuição contínua e larga de energias de activação de dessorção, devido à interacção quer com os grupos vizinhos quer com a própria superfície do carvão activado [115].

## 2 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo está dividido em quatro partes: na primeira, descreve-se o sistema de reacção e análise, que inclui o equipamento usado e o procedimento experimental; na segunda apresentam-se os procedimentos experimentais usados para modificar os carvões activados; na terceira descrevem-se os procedimentos experimentais usados para caracterizar os carvões activados; e na última, apresentam-se os materiais utilizados. Se não se referir nada em contrário os caudais volúmicos foram medidos a 1 atm e a 20 °C.

### 2.1 – SISTEMA DE REACÇÃO E ANÁLISE

#### 2.1.1 – EQUIPAMENTO

A instalação experimental usada está representada, simplificada, na Figura 2.1, apresentando-se, em seguida, uma descrição mais pormenorizada de cada uma das partes.

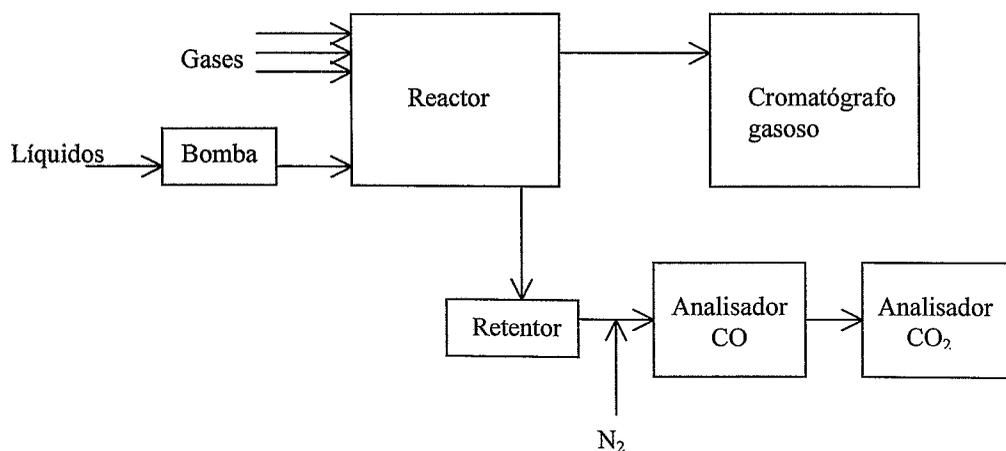


Figura 2.1 – Representação simplificada do sistema de reacção e análise.

##### 2.1.1.1 – Sistema de reacção

Foi utilizado um sistema de reacção integrado BTRS Jr, da Autoclave Engineers, concebido para o estudo de reacções catalíticas homogéneas e heterogéneas. Este sistema foi desenhado de maneira a manter todos os componentes, válvulas e tubagens, a

temperatura uniforme, tendo-se ainda o cuidado de manter, por todo o sistema, as correntes homogéneas, evitando-se pontos frios que poderiam originar condensações. Quanto mais homogéneas forem as correntes, melhor será a reprodutibilidade e mais fiáveis serão os resultados cinéticos obtidos.

Na Figura 2.2 representa-se esquematicamente o sistema.

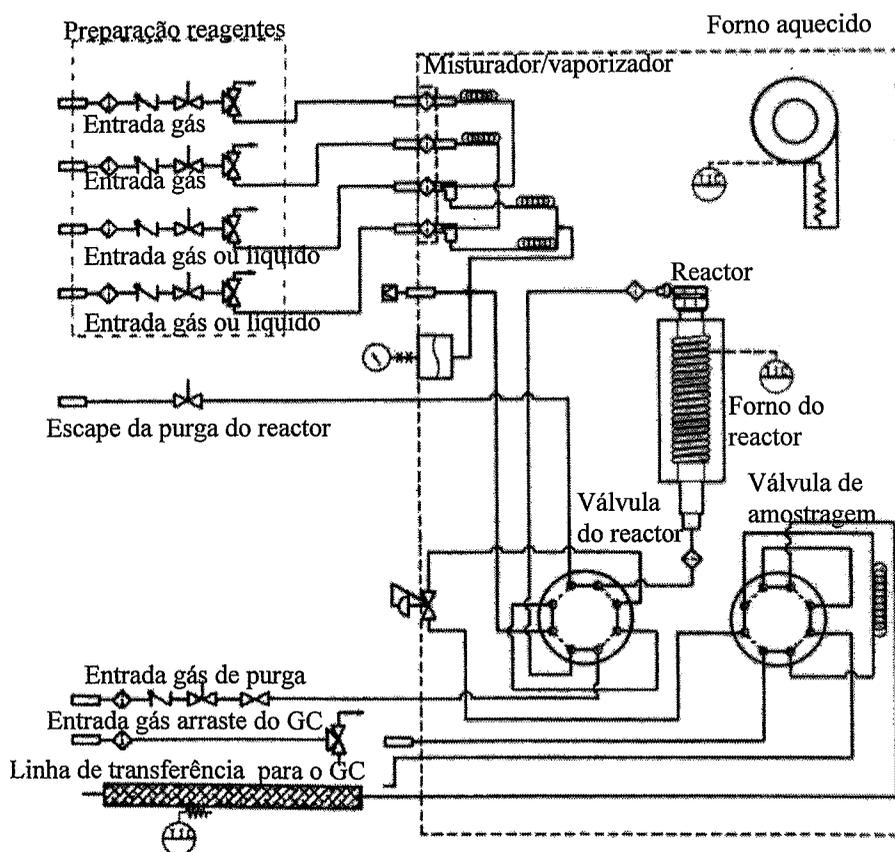


Figura 2.2 – Representação esquemática do sistema de reacção

Podem-se distinguir, para melhor compreensão, as seguintes partes:

#### - Preparação dos reagentes

Existem 4 entradas, que permitem a introdução no sistema de um total de 4 gases ou 2 líquidos, ou uma combinação de ambos. Depois de passarem num filtro, os caudais dos reagentes gasosos são controlados por uma válvula de agulha, seguindo-se uma válvula de 3 vias que permite direccionar os reagentes para o sistema, para o escape, ou simplesmente impedir a sua passagem. Na saída para escape, pode-se medir o caudal, para

o que se colocou um rotâmetro que foi previamente calibrado, recorrendo a um medidor de caudal electrónico ADM 200 da J&W Scientific.

Os reagentes, líquidos ou gases, são então homogeneamente misturados, sendo os líquidos vaporizados, no misturador/vaporizador localizado já dentro do forno aquecido. O misturador/vaporizador é constituído por 4 circuitos de vaporização ligados de um lado aos filtros de entrada e do outro a um T de mistura. Quando se usa um reagente líquido, este é introduzido na entrada 3 ou 4, enquanto que o reagente gasoso é introduzido na entrada 1 ou 2, respectivamente. O reagente líquido proveniente da bomba é forçado a passar por um filtro, criando pequenas gotas à sua saída. O gás entra também por um filtro, é pré-aquecido num primeiro "circuito de vaporização", sendo direccionado para a saída do filtro do reagente líquido, onde se removem as gotas de líquido, passando em seguida por um segundo circuito de vaporização direccionado para um T de mistura, a partir do qual se passa a ter uma só corrente, que neste ponto está completamente vaporizada e é homogénea. Todos as tubagens são de 1/8" até ao misturador/vaporizador e de 1/16" daí em diante.

Em seguida, a corrente gasosa passa no medidor de pressão, onde se pode ler a pressão do sistema, seguindo para a válvula do reactor. A válvula do reactor é uma válvula Valco de 2 posições, multiportas (8) que é accionada pelo operador pneumático que recebe ar a partir de uma válvula solenóide quanto esta é activada electricamente. Na válvula do reactor, para além da corrente reagente, entra também um gás de purga. Quando a válvula está activada (linha a traço interrompido na Figura 2.2), a corrente reagente passa pelo reactor e a corrente do gás de purga apenas passa pela válvula e sai pela linha de escape do reactor. Na posição desactivada (linha a contínuo Figura 2.2), a corrente reagente faz curto-circuito ao reactor, no qual passa a circular o gás de purga que sai de qualquer modo pela linha de escape do reactor. Qualquer que seja a posição da válvula do reactor, a corrente reagente sai sempre pela mesma porta, sendo posteriormente encaminhada para o regulador de pressão, que controla a pressão a montante, mantendo um caudal sem oscilações a jusante.

#### - **Reactor**

O reactor usado é um reactor tubular vertical, com 6 mm de diâmetro interno e 15,2 cm de comprimento, aquecido, construído em aço inox 316. O reactor está colocado dentro de um forno cilíndrico, com um diâmetro externo de 3,8 cm, um diâmetro interno de 1,0 cm e uma altura de 15,2 cm, com uma única zona de aquecimento, que permite trabalhar até

650 °C. Nesta zona, há dois termopares tipo K: um colocado dentro da bainha do termopar (diâmetro interno de 0,6 mm e externo de 1,0 mm), que é introduzida concentricamente dentro do reactor até ao leito catalítico; o outro está colocado na parede do forno. O controlo da temperatura é feito por um controlador Eurotherm modelo 847 com acção PID, podendo a temperatura ser medida por qualquer um dos termopares, bastando para isso mudar a posição do botão de selecção do termopar. O controlo feito a partir da temperatura na parede do reactor não apresenta variações significativas relativamente ao valor de referência, enquanto que o controlo feito a partir da temperatura do leito do catalisador poderá apresentar variações de temperatura relativamente à de referência. Por isso, durante este trabalho o controlo de temperatura foi feito a partir do termopar colocado na parede do reactor. O catalisador pode ser suportado por lã de vidro ou por uma rede de aço inox.

Determinou-se o perfil de temperaturas no interior do reactor, verificando-se que a zona quente (zona de temperatura uniforme,  $\pm 2$  °C) se situava entre os 6,5 e os 8,5 cm, medidos a partir do topo do forno do reactor. Foi nesta zona que se colocou sempre a amostra do catalisador. A relação entre a temperatura lida na parede do reactor, a partir da qual se fazia o controlo da temperatura, e a lida no interior do reactor, na sua zona quente foi :  $T_{int} (°C) = 0,9755 * T_{ext} (°C) + 3,19$  com  $R^2 = 0,9999$ .

#### - **Análise**

Os produtos de reacção, depois de passarem pelo regulador de pressão, saem a baixa pressão (neste trabalho isso não era relevante porque a pressão usada foi a atmosférica) e entram na válvula de amostragem. A válvula de amostragem é do mesmo tipo da válvula do reactor e pode estar em posição de “recolha” ou de “transferência” de amostra. Um circuito de volume calibrado (foi usado um de 0,25 ml) é utilizado para recolher a amostra. Para transferir a amostra, acciona-se o botão de transferência de amostra localizado no exterior do aparelho, o que faz com que a válvula de amostragem passe da posição de recolha para a posição de transferência, sendo a amostra levada pelo gás de arraste do cromatógrafo gasoso (GC) através de uma linha de transferência directamente para o GC. O gás de arraste do GC (hélio), entra pelo sistema de reacção passando na válvula de amostragem, que, quando está em posição de transferência, passa pelo circuito de amostragem; quando está em posição de recolha, vai directamente para o GC.

A linha de transferência é constituída por um tubo “microbore” em aço inox aquecido e isolado, com 1,83 m de comprimento. A temperatura é lida através de um termómetro de resistência (RTD) e controlada por um controlador Eurotherm modelo 91E

com acção PID, podendo trabalhar até uma temperatura de 300 °C. A linha de transferência está ligada directamente ao GC, através de um sistema de injeção, permitindo que a amostra entre directamente no injector do cromatógrafo.

#### - Forno

O reactor, os tubos de mistura/vaporização, as válvulas e todo o sistema de tubagens estão localizados dentro de um forno em aço inox isolado, que permite um controlo isotérmico da temperatura. A temperatura é lida por um termopar tipo K e o controle é feito com um controlador Eurotherm 91E, com acção PID, podendo-se trabalhar até uma temperatura máxima de 280 °C. Existe ainda uma ventoinha para manter a temperatura homogénea dentro do forno. Este forno, juntamente com a linha de transferência aquecida, permite trabalhar sem haver pontos frios no sistema, evitando assim possíveis condensações.

Foram feitos testes ao sistema de reacção para determinar as temperaturas óptimas de operação. Para isso fizeram-se passar as misturas reagentes pretendidas, e partindo de uma temperatura 30 °C acima do ponto de ebulição do componente menos volátil, foi-se aumentando a temperatura nas diferentes partes do sistema, até que os picos no cromatógrafo fossem estáveis e praticamente gaussianos, indicando que não haveria condensações no sistema. As temperaturas encontradas foram de 220 °C para o forno e de 260 °C para a linha de transferência.

#### 2.1.1.2 – Bomba

Foi utilizada uma bomba pistão Gilson modelo 305, com uma cabeça 10SC, podendo trabalhar com caudais entre 0,001 e 10 ml/min (embora só garantam precisão e exactidão para caudais entre 0,05 e 10 ml/min), e a pressões de 0,1 a 28 MPa. O coeficiente de variação é inferior a 1% e o erro máximo cometido de  $\pm 1\%$ . Como alguns dos caudais usados estavam abaixo da zona em que o fabricante garante exactidão e precisão do caudal, eles foram periodicamente verificados, tendo-se encontrado sempre os valores esperados.

### 2.1.1.3 – Cromatógrafo gasoso

O GC usado foi um Tremetrics modelo 9001, equipado com dois detectores, um de ionização de chama (FID) e o outro de condutividade térmica (TCD) e dois injectores, um dos quais “split/splitless”. O GC tinha ainda associado um computador com o programa Labquest que permitia o controlo, aquisição e tratamento de dados.

Foi usada uma coluna capilar CP Wax 52 CB, com 30 metros de comprimento e 0,32 mm de diâmetro interno, que é uma coluna mediantemente polar. Utilizou-se o injector “split/splitless”, com uma razão de split de 40 e o detector de ionização de chama, que permite determinar todos os produtos combustíveis. O detector tem uma sensibilidade de 5 pg/s de carbono, uma gama linear de  $10^7$  e um ruído  $<50 \mu\text{V}$  na saída de 10 V.

Antes de estabelecer as condições de operação do GC foram realizados vários testes preliminares de modo a obter uma boa separação dos diferentes compostos envolvidos. As condições de operação utilizadas nos ensaios de reacção foram as seguintes:

$T_{\text{injector}}: 250 \text{ }^\circ\text{C}$

$T_{\text{detector}}: 280 \text{ }^\circ\text{C}$

$P_{\text{coluna}}: 9 \text{ psig} \Rightarrow Q_{\text{He}}: 2 \text{ cm}^3/\text{min}$

$T_{\text{forno}}: 80 \text{ }^\circ\text{C}$  (isotérmico)

O GC foi calibrado para os possíveis produtos envolvidos na reacção, que se encontram na Tabela 2.1. O método usado foi o do padrão interno. Usou-se como padrão interno o 2-heptanol e como solvente o n-heptano. Fizeram-se 3 misturas de calibração com percentagens de cada um dos componentes próximas das esperadas para a reacção. Da calibração retiraram-se os factores de sensibilidade relativa (TR) para cada um dos compostos, assumindo o valor de um para o etilbenzeno, os quais estão apresentados na Tabela 2.1, juntamente com algumas propriedades físicas.

A melhor maneira de calibrar o GC para este sistema seria introduzir as misturas de calibração pelo reactor, e nas mesmas condições de ensaio fazer as amostragens a partir do circuito calibrado existente no reactor. Contudo, apesar de várias tentativas, optou-se por fazer a calibração por injeção directa no GC das misturas de calibração recorrendo a uma microseringa, pois o estireno, ao ser aquecido no sistema de reacção para ser vaporizado, tinha perdas devido à sua facilidade para polimerizar, que se revelava no depósito observado nessa zona do sistema e que acabava por entupir a tubagem.

Tabela 2.1 – Produtos envolvidos na reacção de DOE.

produto	fórmula	Mw (g/mol)	T <sub>ebulição</sub> (°C)	T <sub>fusão</sub> (°C)	TR
Benzeno (B)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,11	80,1	5,5	0,69
Tolueno (T)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	92,13	110,8	-95	0,75
Etilbenzeno (EB)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	106,00	136	-94,4	1,00
Estireno (ST)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	104,00	146	-31	0,97
Benzaldeído (BA)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	106,12	179	-26	0,58
Acetofenona (AF)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>	120,14	202,3	20,5	0,78
Fenol (F)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	94,11	181,4	42,3	0,81
Ac. Benzóico (AB)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H	122,10	249,2	121,7	0,50

### 2.1.1.3 – Analisadores de CO e CO<sub>2</sub>

Quer o CO quer o CO<sub>2</sub> foram determinados num analisador de gás por infravermelho da Analytical Development Company (ADC). Este tipo de aparelho mede a quantidade de um gás particular de uma mistura gasosa. É um analisador de duplo feixe não dispersivo no qual o gás a ser medido passa numa célula óptica. O aparelho é calibrado em termos de concentração do gás, trabalhando este aparelho como comparador. A calibração é feita com uma mistura conhecida do gás em análise.

O coração deste aparelho é o detector de infravermelho ADC muito selectivo que recebe baixa energia da radiação de infravermelho de uma fonte constituída por um fio metálico aquecido. O detector está cheio de uma amostra pura do tipo de gás a ser medido, podendo somente responder à energia do espectro infravermelho correspondente à absorção desse gás particular. Quando o gás a ser medido entra no analisador, ele passa por uma célula entre a fonte de radiação e o detector, absorvendo alguma da radiação fazendo com que diminua a que chega ao detector. É esta variação de energia que é amplificada para dar o resultado final.

#### - Analisador de CO

O analisador de CO pode funcionar nas seguintes gamas: 0-0,05%, 0-0,25%, 0-5%, 0-25%. Antes de cada ensaio era ajustado o zero com uma corrente de gás inerte e o aparelho

calibrado com uma mistura de 0,04 % de CO em N<sub>2</sub>, fornecida pelo Ar Líquido. A exactidão do aparelho é de  $\pm 1\%$  em toda a zona de análise do aparelho.

#### - Analisador de CO<sub>2</sub>

O analisador de CO<sub>2</sub> pode funcionar nas seguintes gamas: 0-0,05%, 0-0,2%, 0-0,5%, 0-2%, 0-5% e 0-25%. Antes de cada ensaio, era ajustado o zero com uma corrente de gás inerte e o aparelho calibrado com uma mistura de 0,2% de CO<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, para o que se fazia uma diluição de 2 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub> em 998 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub>, sendo os caudais medidos por medidores mássicos Bronkhorst High-Teck B.V.. A exactidão do aparelho é de  $\pm 1\%$  em toda a zona de análise do aparelho.

### 2.1.2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os gases eram introduzidos no sistema pelo reactor: na porta 1, o ar; na porta 2, o azoto; na porta 4, o oxigénio. Eram ainda introduzidos o azoto que servia de gás de purga ao reactor e o He que era o gás de arraste para o GC. Os caudais do ar, azoto, oxigénio e azoto de purga eram controlados por uma válvula de agulha e lidos num rotâmetro calibrado. O caudal de azoto de purga foi fixado em 30 cm<sup>3</sup>/min, enquanto para os restantes gases se ajustava o caudal pretendido para cada ensaio. O etilbenzeno era introduzido no sistema pela porta 3 do reactor, por acção da bomba de pistão na qual se fixava o caudal pretendido para cada ensaio.

Todos os ensaios foram conduzidos à pressão atmosférica, pelo que o regulador de pressão se encontrava completamente aberto.

O catalisador era pesado e colocado dentro do reactor na sua zona quente. Deixava-se o azoto purgar o reactor durante cerca de 10 min, ligando-se em seguida o sistema. Inicialmente, apenas se fazia passar os reagentes gasosos, e só quando a temperatura do forno atingia os 220 °C, é que se começava a introduzir o etilbenzeno. Deixava-se a funcionar cerca de 60 min para que os caudais e temperaturas estabilizassem. Testava-se então a estabilidade do sistema, fazendo algumas amostragens, com o reactor em curto-circuito. Se os valores lidos no GC estivessem estáveis, iniciava-se o ensaio.

No início de cada ensaio faziam-se 4 amostragens com o reactor em curto-circuito, sendo os picos do etilbenzeno os de referência para os cálculos de reacção. Em seguida, actuava-se sobre a válvula do reactor fazendo com que a mistura reaccional começasse a passar pelo reactor. Este era o instante zero da reacção. Durante o ensaio faziam-se

amostragens periódicas actuando sobre a válvula de amostragem. Estas amostragens eram feitas a intervalos nunca inferiores a 6 min para evitar a sobreposição dos principais picos dos componentes da mistura de reacção. Ao fim do tempo de ensaio, normalmente 5 h, curto-circuitava-se o reactor, recolhendo em seguida mais 4 amostras que continham apenas reagentes e que deveriam ser iguais às 4 amostragens realizadas no início do ensaio, permitindo aferir da estabilidade do sistema.

Ao mesmo tempo, a mistura reaccional saía do reactor, passando por dois retentores contendo gelo saturado com sal de cozinha (obtendo-se uma temperatura de cerca de  $-19^{\circ}\text{C}$ ) para condensar todos os hidrocarbonetos presentes. Depois de passar pelos retentores a corrente gasosa era diluída de 1 para 10 com azoto antes de entrar no analisador de CO e, em série, no de CO<sub>2</sub>. A diluição era feita para aumentar o caudal total para cerca de 500 cm<sup>3</sup>/min, uma vez que o caudal à saída do reactor era apenas de cerca de 50 cm<sup>3</sup>/min, o que era um caudal baixo para ser correctamente analisado nos analisadores de CO e CO<sub>2</sub> usados.

No final da reacção, fechava-se a passagem do etilbenzeno, e durante cerca de 60 min deixava-se o sistema a funcionar à temperatura do ensaio para purgar o etilbenzeno. Posteriormente, deixava-se arrefecer o sistema até à temperatura ambiente em atmosfera de azoto. No final retirava-se o catalisador, o qual era pesado e guardado em frasco fechado para estudos posteriores.

Periodicamente, faziam-se testes ao reactor, onde se tinha o mesmo procedimento anterior, apenas não se colocava catalisador no reactor. Os resultados das amostragens feitas, quando a mistura passava no reactor, e quando se lhe fazia curto-circuito, eram idênticos. Este facto, para além de indicar que não existia reacção em fase homogénea, certificava que os picos, antes e depois de se iniciar a reacção, podiam ser usados como referência.

Considerou-se que a variação de volume durante a reacção era desprezável pelo facto de se estar a trabalhar com um grande excesso de gás (N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>).

Os parâmetros de reacção eram calculados pelas seguintes expressões:

- Conversão (X):

$$X(\%) = \frac{F_{EBe} - F_{EB}}{F_{EBe}} \cdot 100 = \frac{A_{EBe} - A_{EB}}{A_{EBe}} \cdot 100 \quad (2.1)$$

- Rendimento em estireno ( $R_{ST}$ ), e de forma análoga para os outros produtos determinados no GC:

$$R_{ST}(\%) = \frac{F_{ST}}{F_{EBe}} \cdot 100 = \frac{\frac{A_{ST}}{TR_{ST} \cdot Mw_{ST}}}{\frac{A_{EBe}}{TR_{EB} \cdot Mw_{EB}}} \cdot 100 \quad (2.2)$$

- Rendimento relativo em estireno ( $S_{ST}$ ), e de forma análoga para os outros produtos determinados no GC:

$$S_{ST}(\%) = \frac{F_{ST}}{F_{EBe} - F_{EB}} \cdot 100 = \frac{\frac{A_{ST}}{TR_{ST} \cdot Mw_{ST}}}{\frac{A_{EBe} - A_{EB}}{TR_{EB} \cdot Mw_{EB}}} \cdot 100 \quad (2.3)$$

- Rendimento relativo em  $CO_2$  ( $S_{CO_2}$ ), e de forma análoga para o CO:

$$S_{CO_2}(\%) = \frac{F_{CO_2} / 8}{F_{EBe} - F_{EB}} \cdot 100 = \frac{\%CO_2 / 8 \cdot (Q_{N_2} + Q_{O_2}) \cdot P / RT}{Q'_{EB} \cdot \rho_{EB} / Mw_{EB} \cdot X} \quad (2.4)$$

- Actividade:

$$a \left[ \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{s}} \right] = \frac{X}{W / F_{EBe}} \quad (2.5)$$

Nestas expressões A refere-se à área do pico cromatográfico, F ao caudal molar, Q ao caudal volumétrico de gas, Q' ao caudal volumétrico de líquido,  $M_w$  à massa molecular, W à massa de catalisador e o índice e às condições à entrada no sistema. Normalmente os valores em estado estacionário eram calculados, usando a média dos picos de etilbenzeno de referência (feitos com o reactor em curto-circuito), e a média dos picos de reacção em estado estacionário. Assim, em muitos dos resultados, apresenta-se um erro associado, que corresponde ao erro cometido neste tipo de cálculos, usando a distribuição t-Student com um intervalo de confiança de 95%.

## 2.2 – MODIFICAÇÃO DOS CARVÕES ACTIVADOS

### 2.2.1 – OXIDAÇÕES EM FASE GASOSA

As oxidações em fase gasosa foram realizadas na instalação apresentada na Figura 2.3.

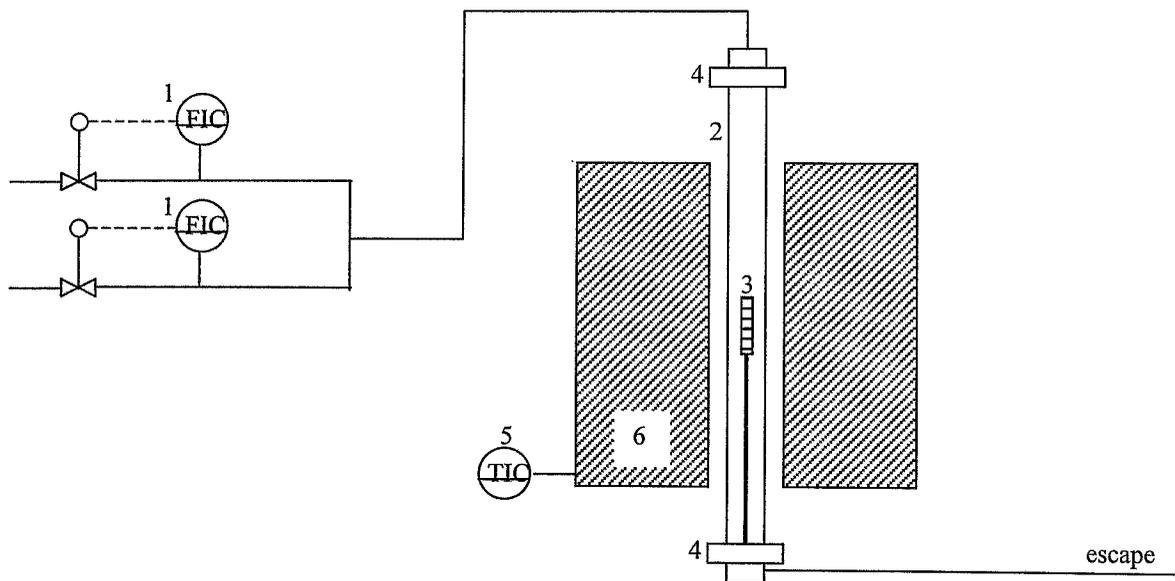


Figura 2.3 – Esquema da instalação para as oxidações em fase gasosa.

1-controladores mássicos, 2-tubo de alumina, 3-cadinho porta-amostras, 4-flanges de alumínio, 5-controlador/programador de temperatura, 6-forno.

A amostra, depois de pesada, era colocada num cadinho porta-amostras em aço inox (com um diâmetro de 2 cm e um comprimento de 11 cm) que por sua vez era colocado dentro do tubo de alumina na zona quente do forno. Em seguida, o tubo era fechado e vedado usando-se flanges de alumínio e “o-rings” de viton. Os gases eram introduzidos no sistema usando controladores mássicos Bronkhorst High-Teck B.V. a caudais previamente definidos. O forno é um Termolab “split” vertical podendo operar até uma temperatura máxima de 1400 °C. O controlo da temperatura é feito através de um controlador/programador Eurotherm 818, que permite a utilização simultânea de programas com um máximo de 8 rampas + 8 patamares de temperatura. O controlador funciona com acção PID com o ajuste automático dos respectivos parâmetros.

As condições experimentais usadas foram as seguintes:

**- Oxidação com 5 % de O<sub>2</sub>**

Massa de amostra: entre 1 e 5 g

Caudal de N<sub>2</sub>: 75 cm<sup>3</sup>/min durante todo o ensaio

Caudal de ar: 25 cm<sup>3</sup>/min apenas durante o patamar de temperatura

Programação de temperatura: de 25 °C a 425 °C a 10 °C/min, ficando em patamar durante o tempo previamente definido, deixando-se depois a temperatura baixar livremente até à temperatura ambiente.

**- Oxidação com 50 % de N<sub>2</sub>O**

Massa de amostra: entre 1 e 5 g

Caudal de N<sub>2</sub>: 50 cm<sup>3</sup>/min durante todo o ensaio

Caudal de N<sub>2</sub>O: 50 cm<sup>3</sup>/min apenas durante o patamar de temperatura

Programação de temperatura: de 25 °C a 500 °C a 10 °C/min, ficando em patamar durante o tempo previamente definido, deixando-se depois a temperatura baixar livremente até à temperatura ambiente.

No final de cada ensaio a amostra era recolhida, pesada e guardada em frascos fechados dentro de um exsiccador até posterior uso. O grau de oxidação (B.O.) era calculado como a razão entre a perda de massa durante a oxidação e a massa inicial em base isenta de humidade.

### 2.2.2 – OXIDAÇÕES EM FASE LÍQUIDA

**- Oxidação com HNO<sub>3</sub> 5M**

Cerca de 3 g de amostra de carvão foram colocados num “soxhlet” de 30 ml, sobre uma camada de lã de vidro, para impedir que o carvão entrasse nos canais de ligação podendo bloqueá-los ou mesmo cair no balão. No balão, foram colocados 60 ml de HNO<sub>3</sub> 5M e com a ajuda de uma manta de aquecimento foi aquecido lentamente até à temperatura de ebulição. Deixou-se o sistema em refluxo durante 6 h, tempo ao fim do qual o carvão foi retirado, lavado com água destilada até pH neutro, deixando-se a secar numa estufa a 110 °C durante 24 h, guardando-o em seguida em frasco fechado dentro de um exsiccador até posterior uso.

### **- Oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10M**

Cerca de 1 g de carvão foi adicionado a 25 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10M contidos num matraz à temperatura ambiente. A solução foi mantida em agitação com a ajuda de um agitador magnético até todo o peróxido de hidrogénio ter reagido, dando água. O carvão foi então recolhido, lavado com água destilada até pH neutro, deixando-se a secar numa estufa a 110 °C durante 24 h, guardado-o em seguida em frasco fechado dentro de um exsiccador até posterior uso.

### **2.2.3 – TRATAMENTOS TÉRMICOS**

Os tratamentos térmicos foram realizados na mesma instalação usada para oxidações em fase gasosa (ver Figura 2.3).

Normalmente usou-se entre 0,5 e 2 g de amostra a qual era pesada e colocada dentro da cesta de aço inox na zona quente do forno. Estes ensaios eram realizados em atmosfera inerte, usando-se um caudal de N<sub>2</sub> de 100 cm<sup>3</sup>/min. A programação de temperatura foi realizada partindo de 25 °C até uma temperatura predefinida a 10 °C/min, mantendo-se a essa temperatura durante um tempo também predefinido, ao fim do qual se deixava arrefecer livremente, até chegar à temperatura ambiente. A amostra era então recolhida, pesada e guardada em frasco fechado dentro de um exsiccador até posterior uso.

### **2.2.4 – GASIFICAÇÃO COM CO<sub>2</sub> DE CARVÕES IMPREGNADOS COM COBALTO**

Estes ensaios foram realizados com carvões impregnados com cobalto, numa tentativa de obter materiais com áreas de mesoporos elevadas.

A impregnação com Co foi realizada pondo em contacto o carvão com uma solução aquosa contendo Co. Esta solução foi preparada dissolvendo-se uma quantidade de Co(NO<sub>3</sub>).6H<sub>2</sub>O de modo a obter uma percentagem em massa de Co no carvão activado de 3,5%. Depois da solução e o carvão terem ficado em contacto durante 24 h com agitação, o carvão foi lavado com água destilada e secado a 100 °C, na estufa, durante a noite. A solução no final das 24 h apresentava ainda um tom ligeiramente rosa, o que indicava que nem todo o Co tinha sido adsorvido, mas para este estudo isso não era importante, pois o que interessava era que todo o carvão tivesse o mesmo teor de Co.

A gasificação do carvão impregnado com Co foi realizada no reactor vertical tubular descrito na secção 2.2.1 com as seguintes condições experimentais: Aquecimento a 10 °C/min desde a temperatura ambiente até 900 °C em 100 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub>, gasificação a 900 °C em 100 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub> durante 30, 60, 90, 120 ou 150 min, seguindo-se o arrefecimento até à temperatura ambiente em 100 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub>.

Todos os carvões obtidos foram lavados com HCl 0,05 N até que não aparecesse mais a cor rósea, o que indicaria a presença de cobalto, seguindo-se uma lavagem com água destilada até se atingir pH neutro e posterior secagem na estufa a 100 °C.

Para finalizar o tratamento, e com o objectivo de eliminar todos os grupos superficiais, que poderiam interferir no desempenho do catalisador, pois o objectivo foi estudar só a influência da área superficial, trataram-se todos os materiais em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) durante 60 min a 900 °C segundo o procedimento descrito na secção 2.2.3. Não se usou uma temperatura mais elevada com receio de se modificar a textura porosa somente pelo efeito térmico.

### 2.2.5 – DEPOSIÇÃO DE COQUE EM MICROBALANÇA

A instalação usada está representada na Figura 2.4.

A amostra era pesada e colocada dentro de um cadinho de rede de aço inox o qual era pendurado na extremidade do filamento de sílica de um dos braços da microbalança, enquanto que no outro braço se colocavam contrapesos. A microbalança estava dentro de uma peça de vidro pyrex com duas embocaduras, sendo uma fechada com um balão de vidro e a outra com a ligação para o reactor. Foi usada uma microbalança C.I. Electronics Mark 2B ligada a um controlador com as seguintes características: capacidade 1 g amostra e 1 g de contrapeso, uma reprodutibilidade de  $\pm 0,5$   $\mu$ g, uma sensibilidade de 0,5%, permitindo trabalhar em 5 gamas (0-0,25  $\mu$ g, 0-200  $\mu$ g, 0-2,5 mg, 0-10 mg e de 0-100 mg), embora só se tenha trabalhado nas duas gamas maiores. O controlador estava ainda ligado a um registador de duas penas Hitachi modelo 561-4203 que registava simultaneamente a variação de massa e de temperatura.

O forno tinha um sistema elevatório, e era colocado de forma a que a amostra dentro do reactor ficasse na sua zona quente, onde também era colocado um termopar tipo K que fazia a leitura da temperatura. O controlo de temperatura era feito por um controlador Eurotherm tipo 020 com acção PID, sendo o erro máximo de  $\pm 0,5$  °C.

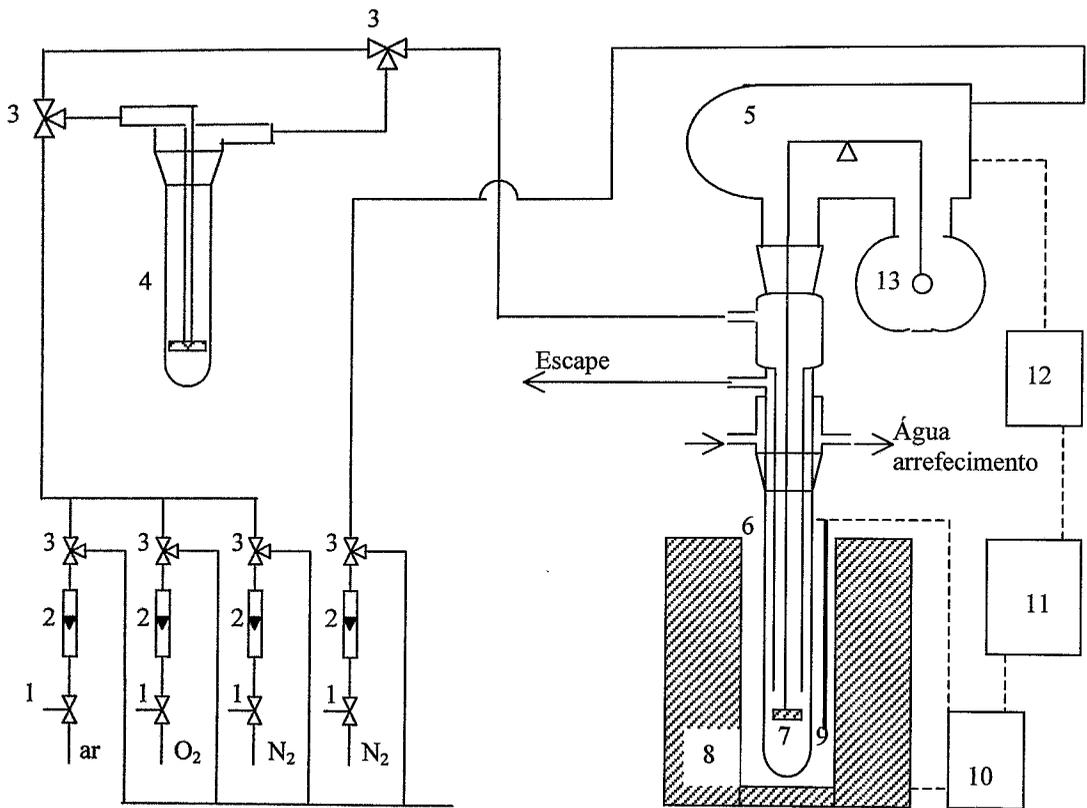


Figura 2.4 – Representação esquemática da instalação para a deposição de coque.

1-válvula de agulha, 2-rotâmetro, 3- válvula de 3 vias, 4-borbulhador, 5-microbalança, 6- reactor, 7-cadinho porta-amostras, 8-forno, 9-termopar, 10-controlador de temperatura, 11-registador, 12-controlador da microbalança, 13 – contrapesos

Os gases entravam no sistema através de válvulas on-off, a que se seguiam válvulas de agulha que permitiam regular os caudais, e rotâmetros previamente calibrados. Estes podiam ser aferidos desviando o fluxo de gases nas válvulas de 3 vias que lhes seguiam, através de um fluxímetro de bolha de sabão, ou através de um medidor electrónico de caudais J&W Scientific. Uma das entradas de azoto destinava-se a purgar a cabeça da microbalança, misturando-se em seguida com os reagentes. Os outros gases podiam ser encaminhados directamente para o reactor ou então passando primeiro pelo borbulhador onde se encontrava o reagente líquido com que se saturava a corrente gasosa. O nível do líquido era mantido constante. A mistura reagente entrava em seguida pela parte superior do reactor passando pela amostra e saindo pela linha de escape para o exterior. Todo o sistema estava montado sob uma hotte, permitindo a evacuação de qualquer fuga que pudesse surgir.

### - Deposição a partir de benzeno

Estes ensaios destinavam-se a bloquear os poros do carvão activado. Foram utilizadas cerca de 0,16 g de carvão activado em cada ensaio, o que correspondia à capacidade do cadinho porta-amostras. Usou-se um caudal de 150 cm<sup>3</sup>/min na cabeça da microbalança, e 50 cm<sup>3</sup>/min para servir de gás de arraste. Inicialmente este fazia curto-circuito ao borbulhador contendo benzeno.

A temperatura no forno era aumentada lentamente até atingir a temperatura desejada que nestes ensaios foi de 825 °C. Deixava-se estabilizar o sistema até não se observar qualquer variação de massa. A deposição era então iniciada fazendo passar o gás de arraste no borbulhador, medindo-se a variação da massa em função do tempo até se atingir os valores de deposição pretendidos, após o que se fazia novamente curto-circuito ao borbulhador. Deixava-se em seguida arrefecer livremente a amostra até a temperatura ambiente, após o que era guardada em frasco fechado dentro de um exsiccador até posterior uso.

### - Deposição a partir do etilbenzeno ou estireno

Estes ensaios destinavam-se a estudar a deposição e gasificação do coque no decorrer da reacção de DOE.

Foram usadas cerca de 0,050 g de amostra em cada ensaio. O caudal de azoto na cabeça da termobalança era de 100 cm<sup>3</sup>/min, o caudal de gás de arraste/reagente (ar ou azoto ou oxigénio) era também de 100 cm<sup>3</sup>/min. A temperatura do forno era aumentada lentamente até à temperatura desejada (normalmente entre os 300 e os 450 °C) e deixava-se a massa estabilizar. O ensaio era então iniciado fazendo o gás de arraste/reagente passar pelo borbulhador que continha etilbenzeno ou estireno e entrar no reactor até se atingir uma velocidade de deposição constante, após o que se fazia curto-circuito ao borbulhador e se fazia passar somente ar, medindo a perda de massa devido à gasificação do material. Deixava-se em seguida arrefecer livremente a amostra até à temperatura ambiente.

## 2.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ACTIVADOS

### 2.3.1 – ANÁLISE IMEDIATA

Os ensaios de análise imediata foram realizados num sistema de análise térmica Mettler TA4000, que inclui uma termobalança modelo TG50 e um processador TC11 ligado a um computador onde o programa Graphware TA 72 PS2 permite armazenar e tratar os dados experimentais. Este sistema possibilita o uso de qualquer sequência de programação de temperaturas lineares e isotérmicas, bem como controlar a admissão de dois tipos diferentes de gases de purga. A termobalança tem capacidade até 3050 mg, sensibilidade de 1 µg e reprodutibilidade de  $\pm 1$  µg, permitindo trabalhar com temperaturas desde a ambiente até 1000 °C, com uma precisão de  $\pm 2$  °C, podendo-se usar uma velocidade de aquecimento até 373 °C/min.

O método de análise imediata [118] consiste em aquecer cerca de 10 mg de amostra em azoto (200 cm<sup>3</sup>/min) de 25 °C até 950 °C a 25 °C/min, deixando-a em seguida 20 min a 950 °C, dos quais os últimos 13 min são em ar (200 cm<sup>3</sup>/min). Destes ensaios pode-se extrair: humidade - massa perdida no aquecimento até 120 °C; Voláteis - massa perdida durante o aquecimento entre os 120 °C e os 950 °C, incluindo o patamar de 7 min; carbono fixo - massa perdida durante a queima do carvão a 950 °C; cinzas - massa que resta no final do ensaio. Foi realizado um ensaio em branco, no qual foram reproduzidas todas as condições experimentais do ensaio, apenas não se colocando o carvão. Este ensaio em branco foi depois subtraído aos resultados obtidos com os carvões, eliminando-se os possíveis erros na variação de peso medida devido apenas ao aquecimento.

### 2.3.2 – ANÁLISE ELEMENTAR

Os ensaios de análise elementar foram realizados num analisador elementar CHNS-O da Carlo Erba Instruments, modelo EA 1108 o qual tinha associado um computador com um programa de controlo, aquisição e tratamento de dados Eager 200. Este aparelho por técnicas independentes permite determinar por um lado o carbono, hidrogénio, azoto e enxofre (CHNS) e por outro o oxigénio (O).

A determinação do CHNS é baseada no método de “combustão dinâmica instantânea”. As amostras, cerca de 10 mg, eram colocadas em cadinhos de estanho

previamente tarados, sendo pesados, fechados e colocados dentro da bateria de amostragem automática, onde eram varridos por um fluxo contínuo de hélio. No decorrer do ensaio deixavam-se cair os cadinhos um a um a intervalos predefinidos num tubo de quartzo vertical mantido a 1020 °C (reactor de combustão). Quando as amostras caíam dentro do forno, a corrente de hélio era temporariamente enriquecida com oxigénio e o estanho promovia uma reacção violenta (combustão instantânea), sendo as substâncias presentes completamente oxidadas. Obtinha-se em seguida uma combustão quantitativa fazendo passar a mistura de gases por uma camada catalítica ( $\text{WO}_3$ ), ao que se seguia uma camada de cobre para remover o excesso de oxigénio e reduzir os óxidos de azoto a azoto elementar. A mistura resultante passava depois numa coluna cromatográfica (Porapak PQS) onde os componentes eram separados e lidos como azoto, dióxido de carbono, água e dióxido de enxofre num detector de condutividade térmica.

Na determinação do oxigénio, cerca de 10 mg de amostra eram colocados em cadinhos de prata, os quais de forma semelhante aos da determinação de CHNS caíam dentro de um forno vertical mantido a 1070 °C, onde a amostra era pirolisada. Obtinha-se uma conversão quantitativa do oxigénio a monóxido de carbono usando uma camada de carbono revestido com níquel. Posteriormente, a mistura gasosa seguia para uma coluna cromatográfica (peneiro molecular 5 A) onde se separava e determinava o CO usando um detector de condutividade térmica.

Para ambos os métodos o aparelho era calibrado usando substâncias padrão de composição conhecida (fenantreno para a determinação CHNS e ácido benzóico para a determinação de oxigénio).

Este sistema permite a determinação de 100 ppm até 100%. Tem um limite de detecção de 10 ppm, uma precisão de 0,3 % e uma reprodutibilidade de 0,2 %

### 2.3.3 –DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)

As análises de TPD foram realizadas numa instalação cujo esquema está apresentado na Figura 2.5

A amostra era colocada na célula de TPD que é um micro-reactor em quartzo em forma de U, que inclui um bolbo com uma placa porosa onde se colocava a amostra, existindo nesta zona uma bainha de termopar, a partir do qual se controlava a temperatura. O gás de arraste, normalmente o hélio, era introduzido no sistema usando um controlador mássico Bronkhorst High-Teck B.V. com um caudal máximo de 50  $\text{cm}^3(\text{PTN})/\text{min}$ . Em

seguida existia uma válvula de 4 vias que permitia que o gás pudesse ou não fazer curto-circuito ao reactor. A célula era colocada num forno Termolab que permitia trabalhar com temperaturas até 1200 °C. O controlo da temperatura era efectuado por um controlador/programador de temperatura da Eurotherm, modelo 818 já descrito na secção 2.2.1. O termopar utilizado era do tipo K.

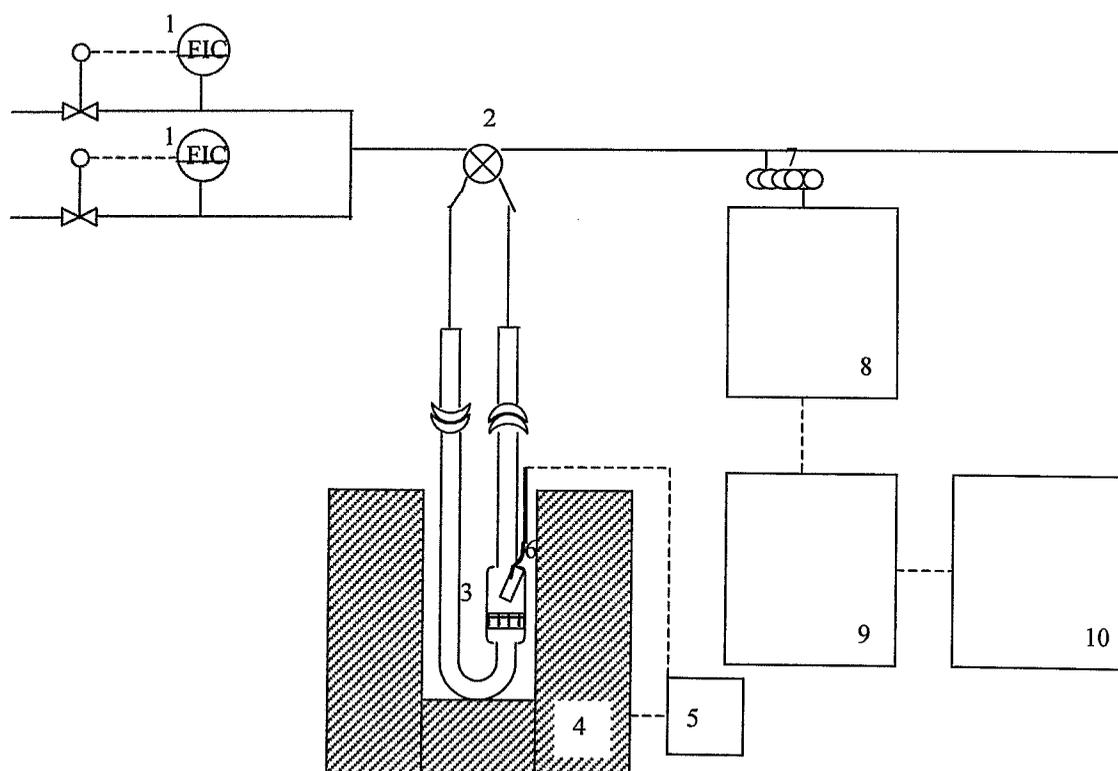


Figura 2.5 – Esquema da instalação de TPD

1-controlador mássico, 2-válvula de 4 vias, 3-célula de TPD, 4-forno, 5-controlador/programador de temperatura, 6-termopar, 7-tubo capilar, 8-sistema de alto-vácuo, 9-espectrómetro de massa, 10-Computador.

A jusante da válvula de 4 vias tem-se uma sistema de alto-vácuo associado a um espectrómetro de massa quadrupolo Spectramass que permite determinar massas atómicas até 200 uma. A amostragem é feita através de um tubo capilar. Existia ainda um computador com um programa de aquisição de dados.

As condições normalmente usadas foram:

- caudal de He: 25 cm<sup>3</sup>/min
- massa de amostra: 0,100 g
- pressão no sistema de vácuo: < 10<sup>-6</sup> torr
- massas monitorizadas: 2, 16, 18, 28 e 44
- programação de temperatura: 25 °C a 1100 °C a 5 °C/min

De forma a obter os resultados em  $\mu\text{mol}$  foram realizadas periodicamente calibrações para o CO e CO<sub>2</sub>, para o que se introduzia, recorrendo a controladores mássicos, misturas conhecidas de CO/He e CO<sub>2</sub>/He no sistema. No caso do CO<sub>2</sub> calculou-se ainda a sua contribuição para a massa 28.

### 2.3.4 – OXIDAÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO).

Os ensaios termogravimétricos de TPO foram realizados no sistema de análise térmica Mettler TA4000 já descrito na secção 2.3.1. Estes ensaios consistem em aquecer em ar a velocidade de aquecimento constante uma amostra do material a analisar, com a finalidade de estudar a reactividade desse material em ar. As condições experimentais usadas foram:

- massa de amostra: 10 mg
- caudal de ar: 200 cm<sup>3</sup>/min
- programação de temperatura: 25°C a 700 °C a 5 °C/min.

### 2.3.5 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRÕES DE RAIOS X (XPS).

Os ensaios de XPS foram realizados no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP). O espectrómetro utilizado foi um ESCALAB 200A – VG Scientific, usando uma radiação Mg K $\alpha$  não - monocromática (1253,6 eV), e com os seguintes parâmetros (o vácuo na câmara de análise foi mantido à volta de 1E-9 torr):

Região do oxigénio:

Modo do sinal:	contagem por pulso
Analizador CAE (eV):	10
Tamanho do passo (eV):	0,10
Tempo de pausa (ms):	200
N.º de varrimentos:	10
Energia inicial (ev):	540,00

Energia final (ev):	526,00
Região do carbono:	
Modo do sinal:	contagem por pulso
Analizador CAE (eV):	10
Tamanho do passo (eV):	0,10
Tempo de pausa (ms):	200
N.º de varrimentos:	10
Energia inicial (ev):	295,00
Energia final (ev):	280,00

Inicialmente tentou-se fazer a análise dos carvões por XPS, usando como porta-amostras a tradicional fita-cola de dupla face, em que uma face era colada ao suporte do porta amostras e a outra suportava o material para analisar. Este método não se revelou apropriado, pois havia sempre interferência do carbono e oxigénio da própria fita-cola. Fez-se, então, um porta amostras que consistia numa taça de cobre com 1 cm de diâmetro e 0.6 cm de altura, dentro da qual se colocavam os carvões a estudar em várias camadas, por forma a tapar completamente o fundo da mesma. Antes de iniciar a recolha dos espectros verificava-se sempre se não existia o pico do cobre, o que era indicativo de que a análise estava a ser efectuada apenas sobre o carvão.

Para o ajuste da curva aos picos C 1s e O 1s usou-se o programa de ajuste do sistema de aquisição e análise do XPS. O pico grafitico C 1s foi ajustado a um pico assimétrico, enquanto todos os outros foram ajustados a picos simétricos segundo uma soma de funções Gaussiana-Lorentziana. De acordo com a literatura consultada [109-111] fixaram-se os seguintes parâmetros: para todos os picos C 1s das espécies oxigenadas a largura a meia altura foi de 1,7 eV, deixando-se o centro do pico variar de  $\pm 0,25$  eV do valor referenciado. Para todos os picos O 1s a largura a meia altura foi de 2,0 eV, deixando-se o centro do pico variar de  $\pm 0,20$  eV do valor referenciado.

A análise dos espectros de XPS foi realizada de modo a que a mesma quantidade de espécies oxigenadas fossem obtidas pelo ajuste das regiões do C 1s e do O 1s. No início deste estudo, verificou-se que na zona do C 1s o ajuste não era muito sensível aos picos do carbono das espécies oxigenadas, pelo facto de estes serem quase sempre uma percentagem pequena relativamente ao carbono grafitico. Assim, o programa de ajuste actuava sobretudo sobre este, verificando-se que os restantes picos eram sensíveis às

estimativas iniciais. Para tentar ultrapassar este problema, fez-se primeiro o ajuste da zona do O 1s, a qual era relativamente insensível às estimativas iniciais, obtendo-se os valores para os diversos grupos contendo oxigénio. A partir destes valores calculou-se o valor que se esperava obter de carbono das espécies oxigenadas na região do C 1s, o qual era então o valor da estimativa inicial, fazendo-se depois o ajuste.

### **2.3.6 – MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO E MICROANÁLISE.**

Os ensaios de microscopia electrónica de varrimento e microanálise foram realizadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP). O sistema usado é constituído por um microscópio electrónico de varrimento (SEM) JEOL JSM 35C associado a um sistema de microanálise X que dispõe de um espectrómetro de dispersão de energias (EDS) Voyager que permite a detecção de elementos entre o número atómico 6 (carbono) e o 92 (urânio), com uma resolução de 143 eV.

### **2.3.7 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO ASSOCIADO ÀS TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR).**

Os espectros de infravermelho foram obtidos num espectrómetro Nicolet 510P equipado com um colector de reflectância difusa (DRIFTS) e que está associado a um computador com um programa de controlo, aquisição e tratamento de dados PC/IR. A gama do espectro pode ir de 7400 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução a partir de 1,5  $\text{cm}^{-1}$  e com uma precisão maior que  $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras eram finamente moídas e colocadas no porta-amostras situado numa câmara continuamente purgada com ar seco. Os espectros eram recolhidos com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 256 varrimentos e usando como referência um carvão ROX 0.8 tratado a 1100 °C em que todos os grupos funcionais da superfície haviam sido retirados, o que permitia obter uma boa linha de base.

### **2.3.8 – NEUTRALIZAÇÕES SELECTIVAS**

O método das neutralizações selectivas, mais conhecido como titulações de Boehm [83-85], consiste na neutralização dos diferentes grupos ácidos usando soluções básicas de diferentes forças. As bases usadas foram soluções de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). Assumindo que os grupos

presentes na superfície do carvão se comportam de forma semelhante aos compostos orgânicos em solução, é razoável esperar que:

- o  $\text{NaHCO}_3$  titule somente os grupos carboxílicos;
- o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  titule os grupos carboxílicos mais os lactónicos;
- o  $\text{NaOH}$  titule os grupos carboxílicos, lactónicos e fenólicos.

A quantidade de cada grupo pode ser estimada pela diferença. Fez-se ainda um ensaio em que, em vez de uma base, se introduziu  $\text{HCl}$ , o que nos permite estimar a quantidade de grupos com carácter básico.

O procedimento experimental consistiu em usar-se para cada análise cerca de 0,2 g de amostra a qual foi posta em contacto com cerca de 25 ml de solução de 0,05 N de cada uma das bases utilizadas. Cada frasco foi fechado e colocado num agitador mecânico durante 48 h, tempo suficiente para se atingir o equilíbrio. A base que não reagiu era então titulada, retirando 5 ml da solução sobrenadante, com uma solução de  $\text{HCl}$  0,05 N. Na determinação dos grupos básicos, usou-se um procedimento semelhante em que no lugar da base se colocou uma solução de  $\text{HCl}$  0,05 N e em que a solução titulante foi o  $\text{NaOH}$  0,05 N.

### 2.3.9 – ISOTÉRMICAS DE $\text{N}_2$ A 77K

As isotérmicas de adsorção de azoto foram determinadas num aparelho Coulter Omnisorp 100 CX. Este aparelho tanto pode ser usado para ensaios de adsorção física como de adsorção química.

Cerca de 0,150 g de amostra eram colocadas dentro de um porta amostras de vidro, o qual encaixava através de um adaptador numa torneira de alto vácuo. Este conjunto era rigorosamente pesado antes ( $m_1$ ) e depois de se introduzir a amostra ( $m_2$ ). Posteriormente, era colocado na porta de desgasificação, que inclui um forno que pode trabalhar até 450 °C. Fazia-se a desgasificação a 350 °C até se atingir um vácuo de  $10^{-6}$  torr, após o que se fechava a torneira e o conjunto era novamente pesado ( $m_3$ ), sendo a massa de amostra desgasificada  $m_3 - m_1$ . O porta-amostras era então colocado na porta de análise dentro de um banho termostático contendo azoto líquido, juntamente com um porta amostras vazio onde se tinha previamente determinado a pressão de saturação do  $\text{N}_2$ . O nível do azoto líquido era mantido constante com adições periódicas.

Depois de se ter feito vácuo em todo o sistema ( $P < 10^{-6}$  torr), a torneira do porta amostras era aberta e o ensaio começava. Depois de se iniciar a análise, o aparelho

funcionava automaticamente durante todo o tempo de ensaio, sendo o controlo e a aquisição de dados feita por um software próprio do aparelho instalado num computador a ele ligado. O tempo de cada análise dependia da amostra, mas durava cerca de 12 h.

O método usado foi o método volumétrico contínuo. Neste método, as isotérmicas de adsorção e dessorção podem ser determinadas com um máximo de 2000 pontos. O adsorvente ( $N_2$ ) é continuamente doseado para a amostra, a um caudal muito baixo, através de um controlador mássico. O caudal de gás é mantido com um erro  $< 1\%$  durante todo o tempo de ensaio. O volume de gás adsorvido pela amostra é calculado pela integração do caudal pelo tempo, subtraindo-lhe o “volume morto” (inclui o sistema de medida e o espaço livre entre este e a amostra), o qual é calculado automaticamente durante a fase inicial do ensaio usando hélio, que não adsorve à temperatura da amostra.

As isotérmicas obtidas são geralmente do tipo I, características de sólidos microporosos [119], observando-se que em muitos casos o ramo linear para pressões relativas altas apresenta um declive mais ou menos acentuado, resultante da presença de mesoporos. As isotérmicas foram analisadas pelo método  $t$  e pelo método de Dubinin.

No método  $t$ , as quantidades adsorvidas ( $n^a$ ) são representadas graficamente em função dos valores de  $t$ , obtidos da isotérmica padrão [120]. Esta é calculada para um material não poroso com propriedades de química de superfície semelhantes à do material a analisar. Neste trabalho usou-se a isotérmica padrão obtida por Rodríguez-Reinoso et al. [121]. A isotérmica padrão é apresentada na forma  $t$  vs  $P/P_0$ , sendo  $t = (n^a/n_m^a)\sigma$ , em que  $t$  é a espessura média do filme adsorvido,  $n^a$  a quantidade adsorvida,  $n_m^a$  a capacidade da monocamada e  $\sigma$  a espessura de uma monocamada, que no caso do  $N_2$  a 77 K é de 3,54 Å. Fazendo um ajuste à parte linear de  $n^a$  vs  $t$  (geralmente para valores de  $t$  entre 7,5 e 11,5 Å), obtém-se o volume de microporos ( $V_{micro}$ ) a partir da ordenada na origem e a área não microporosa a partir do declive [120]. Como a maior contribuição para a área não microporosa é dos mesoporos, neste trabalho vai ser definida apenas por área de mesoporos ( $S_{me}$ ).

A caracterização da microporosidade foi feita a partir da equação de Dubinin-Radushkevich (DR):

$$\frac{W}{W_0} = \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^2\right] \quad (2.6)$$

onde  $W/W_0$  representa o grau de preenchimento dos microporos,  $E$  é a energia característica e  $\varepsilon$  o potencial de adsorção. Para  $T \ll T_c$  o adsorvido pode considerar-se no estado líquido [120], sendo

$$\varepsilon = RT \ln(P_0 / P) \quad (2.7)$$

em que  $P_0$  é a pressão de saturação e  $P$  a pressão de equilíbrio na fase gasosa. O valor de  $W$  é calculado a partir de

$$W = n^a V^L \quad (2.8)$$

onde  $V^L$  é o volume molar do líquido.

Representando  $\log W$  em função de  $\log^2(P_0/P)$  deve-se obter uma recta, calculando-se o valor de  $W_0$  (volume de microporos) a partir da ordenada na origem e o valor de  $E$  a partir do declive. A equação de DR deve ser aplicada a valores de  $P/P_0$  inferiores a 0.1-0.2, uma vez que a adsorção em microporos ocorre a pressões relativas baixas. Nem sempre se obtém uma linha recta em toda a zona de aplicabilidade da equação de DR observando-se em alguns casos desvios à linearidade [122]:

- Desvio tipo II: ocorre a pressões relativas elevadas (valores de  $\log^2(P_0/P)$  baixos), como consequência da adsorção em mesoporos e consequente possibilidade de ocorrência de condensação capilar. Sempre que as isotérmicas tinham um valor da área de mesoporos superior a  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , fez-se o desconto da quantidade adsorvida na área não microporosa através da seguinte expressão:

$$W_{mi} = W_{exp} - tS_{me} \quad (2.9)$$

onde  $W_{mi}$  é o volume adsorvido corrigido,  $W_{exp}$  é o volume adsorvido obtido experimentalmente,  $S_{me}$  é a área não microporosa e  $t$  é obtido a partir da isotérmica padrão. A equação de DR era então aplicada aos valores corrigidos  $W_{mi}$ .

- Desvio tipo IV: o gráfico de DR é côncavo para valores de  $\log^2(P_0/P)$  baixos (pressões relativas altas), enquanto para baixas pressões relativas é linear. Este tipo de desvio é típico de carvões activados com um elevado grau de oxidação, os quais têm uma distribuição larga de tamanhos de microporos. Nestes casos a adsorção pode considerar-se como resultante da adsorção em duas estruturas microporosas, com valores diferentes de  $E$  e de  $W_0$ :

$$W_0 = W_{01} \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon}{E_1}\right)^2\right] + W_{02} \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon}{E_2}\right)^2\right] \quad (2.10)$$

onde 1 e 2 correspondem à primeira e à segunda estrutura respectivamente. Para as calcular aplica-se em primeiro lugar a equação de DR à primeira estrutura, que corresponde à parte linear para pressões baixas ( $\log^2(P_0/P)$  elevados, geralmente entre 2 e 10), obtendo-se os valores de  $E_1$  e de  $W_{01}$ . Em seguida aplica-se a equação de DR à diferença:

$$W_{mi} - W_{cal,1^{a}est.} \quad (2.11)$$

Fazendo um ajuste à zona linear (geralmente para  $\log^2(P_0/P) < 2$ ) obtém-se os valores de  $E_2$  e de  $W_{02}$ .

A dimensão média dos microporos (tipo fenda) foi determinada a partir da equação de Stoeckli [82]:

$$L_1(\text{nm}) = 30/E_0 + 5705/E_0^3 + 0,028E_0 - 1,49 \quad (2.12)$$

Esta equação é válida para  $0,45 < L < 2,5$  nm, onde

$$E_0[\text{kJ/mol}] = E/\beta \quad (2.13)$$

em que  $\beta$  é o coeficiente de afinidade que no caso do  $N_2$  é de 0,32 [120].

Uma estimativa da área dos microporos é obtida no caso da geometria tipo fenda através de [82,123]:

$$S_{mi}[\text{m}^2/\text{g}] = 2000 \frac{W_0[\text{cm}^3/\text{g}]}{L[\text{nm}]} \quad (2.14)$$

Convém referir que segundo as recomendações da IUPAC os poros em adsorventes devem ser classificados como [81,124]: microporos para os de largura (distância entre as paredes no caso dos tipo fenda) não superior a 2,0 nm; mesoporos para os de largura entre 2,0 e 50 nm; e os macroporos para os de largura acima de 50 nm.

## 2.4 – MATERIAIS UTILIZADOS

### 2.4.1 – GASES

Os gases utilizados foram fornecidos pelo Ar Líquido estando as suas características apresentadas na Tabela 2.2

Tabela 2.2 – Listagem e características dos gases utilizados

Gas	Referência	Pureza	Principais impurezas
N <sub>2</sub>	N46	99,996%	O <sub>2</sub> <3ppm, H <sub>2</sub> O<3ppm, CH <sub>4</sub> <1ppm
He	N55	99,9995%	O <sub>2</sub> <1ppm, H <sub>2</sub> O<2ppm, N <sub>2</sub> <1ppm, CO<0,2ppm
H <sub>2</sub>	N55	99,9995%	O <sub>2</sub> <1,5ppm, H <sub>2</sub> O<2ppm, N <sub>2</sub> <2,5ppm, CH <sub>4</sub> <0,1ppm, D <sub>2</sub> ≈150ppm
CO <sub>2</sub>	N48	99,998%	O <sub>2</sub> <2ppm, H <sub>2</sub> O<5ppm, N <sub>2</sub> <12ppm, H <sub>2</sub> <0,1ppm CO+C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> <1ppm
ar	K	O <sub>2</sub> =20±0,6%	H <sub>2</sub> O<10ppm
O <sub>2</sub>	N45	99,995%	H <sub>2</sub> O<5ppm, A<30ppm, Kr+Xe<5ppm, N <sub>2</sub> <10ppm, H <sub>2</sub> <0,2ppm, CO<0,2ppm, CO <sub>2</sub> <0,2ppm CH <sub>4</sub> <0,5ppm
CO	N20	99%	O <sub>2</sub> <100ppm, H <sub>2</sub> O<200ppm, N <sub>2</sub> <0,8%, H <sub>2</sub> <0,2%, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <200ppm
N <sub>2</sub> O	N40	99,99%	O <sub>2</sub> <10ppm, H <sub>2</sub> O<10ppm, N <sub>2</sub> <50ppm, H <sub>2</sub> <1ppm, CO<1ppm, CO <sub>2</sub> <1ppm CH <sub>4</sub> <1ppm

#### 2.4.2 – REAGENTES LÍQUIDOS E SÓLIDOS

Os reagentes líquidos e sólidos utilizados e as suas características estão apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Listagem e características dos reagentes líquidos e sólidos utilizados

Composto	Fornecedor	Pureza
Benzeno	Merck	>99,7 %
Tolueno	Merck	>99,5 %
Etilbenzeno	Sigma	>99 %
Estireno	Merck	>99 %
Benzaldeído	Merck	>99 %
Acetofenona	Merck	>98 %
Fenol	Merck	>99,5 %
Ac. Benzóico	Merck	>99 %
HNO <sub>3</sub>	Riedel-de Haën	65 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Merck	30 %
NaOH	Pronolab	>98,6 %
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Riedel-de Haën	>99,8 %
NaHCO <sub>3</sub>	Merck	>99,5 %
HCl	Pronolab	37 %
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merck	>99 %

### 2.4.3 – MATERIAIS CARBONADOS

O principal material utilizado foi o carvão activado comercial Norit ROX 0.8, lote A-5672. Este carvão, durante a sua fase de produção é lavado com ácido, seguido de lavagem com água, obtendo-se assim um carvão de grande pureza. As quantidades de componentes indesejáveis como o cálcio, ferro, etc, em consequência do tratamento que o carvão sofre, são reduzidas ao mínimo. Após o desempacotamento, este carvão foi ainda sujeito a uma lavagem com HCl 0,5N seguida de uma lavagem com água destilada até pH neutro para verificar se na realidade a lavagem feita na fase de produção tinha sido eficiente. Os ensaios de EDS da amostra, antes e depois da lavagem, não apresentaram diferenças significativas, passando o carvão ROX 0.8 a ser utilizado tal e qual como recebido. Os grãos de carvão têm forma cilíndrica e foram obtidos por extrusão, apresentando um diâmetro de  $0,76 \pm 0,02$  mm, e um comprimento de  $4,70 \pm 0,23$  mm com um intervalo de confiança de 95 %.

As características fornecida pelo fabricante são as seguintes:

Humidade (no empacotamento)	2 %
Índice de melaço	320
Adsorção de azul de metileno	21 g / 100 g
Adsorção de iodo	1050 mg/g
Área superficial segundo BET	900 m <sup>2</sup> /g
Cinzas	3 w/w%
Ca	0,02 w/w%
Fe	0,02 w/w%
pH	4-7
Dureza “Ball Pan”	92 %
Volume total de poros	1,0 cm <sup>3</sup> /g
Massa volúmica (bulk)	409 g/dm <sup>3</sup>

Foram ainda usados outros carvões activados: o Norit RX3 extra, os carvões produzidos no L.C.M. por M. A. Freitas [125] a partir de carbonizado de casca de côco por activação com vapor de água a 1173 K (AC A), por activação com CO<sub>2</sub> a 1073 K e 1173 K (respectivamente AC B e AC C) e o carvão produzido a partir do serrim de madeira de pinho por activação química com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% a 623 K (AC Q). Fizeram-se também estudos com as seguintes fibras de carbono activadas comerciais:

Tipo de fibra	Fabricante	Características do fabricante
PAN – FE200	Toho Royon	$S_{BET}=750 \text{ m}^2/\text{g}$
PAN – FE400	Toho Royon	$S_{BET}=1500 \text{ m}^2/\text{g}$
Resina Fenólica – FT300	Kuraray	$S_{BET}=1000 \text{ m}^2/\text{g}$
Resina Fenólica – FT303	Kuraray	$S_{BET}=1500 \text{ m}^2/\text{g}$
Resina Fenólica – FT302	Kuraray	$S_{BET}=2000 \text{ m}^2/\text{g}$
Alcatrão – FN100PS10	Osaka Gas	$S_{BET}=1000 \text{ m}^2/\text{g}$
Alcatrão – FN100PS15	Osaka Gas	$S_{BET}=1500 \text{ m}^2/\text{g}$
Alcatrão – FN100PS20	Osaka Gas	$S_{BET}=2000 \text{ m}^2/\text{g}$

Foram ainda usadas outras fibras: fibra VGCF produzida no L.C.M., fibras Nomex carbonizadas a 850 °C sem activação e activadas com H<sub>2</sub>O a 700 °C até 25% de B.O., fibras Kevlar carbonizadas a 850 °C sem activação e activadas com H<sub>2</sub>O a 700 °C até 25% de B.O. produzidas por J. Fernández da Universidade de Oviedo [69].

Todos os materiais foram caracterizados no laboratório, estando os resultados apresentados no capítulo seguinte.

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta secção, dividida em seis partes, são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

Na primeira parte são apresentados os testes efectuados com diferentes tipos de carvões activados, preparados a partir de diferentes precursores e com diferentes activações. Nesta fase escolheu-se o carvão activado que apresentava melhor desempenho na reacção de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno (DOE), o carvão NORIT ROX 0.8, o qual foi utilizado nas etapas seguintes deste trabalho.

Na segunda parte estudou-se a influência de todas as variáveis do processo - temperatura, pressões parciais dos reagentes e tempo de contacto - na cinética da reacção e na natureza química da superfície do carvão activado. Apresenta-se o modelo cinético para a reacção de DOE em carvões activados.

Na terceira parte estudou-se a influência das características texturais dos carvões activados na DOE. Para esse efeito, prepararam-se a partir do mesmo precursor uma série de materiais com diferentes graus de bloqueamento de poros, por deposição de benzeno; e uma outra série com diferentes graus de aumento da porosidade, por gasificação catalisada por cobalto.

Na quarta parte prepararam-se materiais com diferentes tratamentos oxidantes, com diferentes graus de oxidação e com diferentes tratamentos térmicos. Pretendeu-se sobretudo estudar a influência dos grupos superficiais dos carvões activados na DOE.

Na quinta parte fez-se o estudo da estabilidade do carvão activado para a reacção de DOE.

Finalmente, na sexta parte estudou-se o desempenho de diferentes fibras de carbono activadas na reacção de DOE.

#### 3.1 – TESTE DE DIFERENTES CARVÕES ACTIVADOS

Foram testados como catalisadores para a DOE carvões activados de diferentes origens e submetidos a diferentes tratamentos oxidantes, com o intuito de obter materiais com diferentes características texturais e de química superficial.

Utilizaram-se carvões activados comerciais e preparados no Laboratório de Catálise e Materiais da FEUP. Os carvões comerciais usados foram o NORIT® ROX 0.8 e o

NORIT® RX3 Extra. Os carvões preparados no laboratório foram obtidos por diferentes métodos de activação: o carvão AC A foi obtido a partir de carbonizado de casca de côco por activação com vapor de água a 1173 K (41,2% de B.O.), os carvões AC B e AC C foram obtidos a partir de carbonizado de casca de côco por activação com CO<sub>2</sub> a 1073 K e 1173 K, catalisada com 7% KOH (5,8% e 69% de B.O., respectivamente), e o carvão AC Q foi obtido a partir de serrim de madeira de pinheiro por activação química com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%, a 623 K e posterior oxidação com HNO<sub>3</sub> 5M. Alguns destes materiais foram sujeitos a diferentes tratamentos: oxidação com 5% O<sub>2</sub> a 723 K, oxidação com 20% N<sub>2</sub>O a 773 K e oxidação com HNO<sub>3</sub> 5 M.

Na Tabela 3.1 apresentam-se alguns desses materiais, juntamente com as suas propriedades físicas ( $S_{me}$  e  $V_{micro}$ , respectivamente a área de mesoporos e o volume de microporos obtidos pelo método t, calculados a partir das isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K), propriedades químicas (quantidades de CO e CO<sub>2</sub> obtidas por TPD) e respectivo desempenho na DOE. Os resultados de reacção apresentados foram obtidos ao fim de 5 h de ensaio, tempo ao fim do qual para a maioria dos materiais testados o processo se encontra em estado estacionário (ver Figura 3.1). As restantes condições operatórias foram idênticas às usadas por Guerrero-Ruiz e Rodríguez-Ramos [66], pois ele utiliza o mesmo catalisador (carvão activado), é um artigo recente sobre este tema (1994) e apresenta condições operatórias compatíveis com as disponíveis no laboratório:

Temperatura de reacção:	350 °C
Caudal de etilbenzeno:	6 µl/min
Caudal de ar:	50 cm <sup>3</sup> /min
Massa de carvão:	0,200 g

Dos carvões testados, sem tratamentos oxidantes, verificou-se que o que tinha um melhor desempenho na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno era o carvão comercial ROX. Aliado ao facto de se ter acesso a grandes quantidades desse material (permitindo ter um material homogéneo), fez com que este carvão fosse escolhido para servir de base a este trabalho. Os carvões preparados no laboratório só podem ser produzidos em quantidades relativamente pequenas, o que poderia originar que de uma preparação para outra houvesse pequenas variações nas características do material obtido. Os melhores resultados obtidos com o carvão ROX parecem estar associados ao facto de ter uma área mesoporosa bem desenvolvida, o que está de acordo com as conclusões obtidas por outros autores que estudaram carvões activados [58,67,66].

Analisando o efeito dos tratamentos oxidantes, verifica-se que os realizados em fase gasosa melhoram significativamente o desempenho dos catalisadores, em comparação com os tratamentos em fase líquida. Se se compararem os resultados obtidos para os carvões RX3 com e sem tratamentos oxidantes, verifica-se que o tratamento em fase gasosa é o mais eficiente quer no aumento da conversão quer no aumento do rendimento relativo em estireno. Estes resultados explicam-se pelo facto da oxidação em fase gasosa ser o tratamento que permite obter uma maior quantidade de grupos funcionais que originam CO a alta temperatura no TPD, que serão os centros activos para esta reacção. Na secção 3.4 aprofundar-se-á este assunto.

Nas amostras AC B e AC C, em que o material de origem e a quantidade de grupos superficiais é idêntica, a maior conversão obtida com AC C pode explicar-se pelas características texturais (maior volume de microporos e área de mesoporos).

Na Figura 3.1 apresenta-se a evolução dos rendimentos em estireno obtidos com alguns dos carvões da Tabela 3.1 durante as 5 h de ensaio nas mesmas condições reaccionais, podendo-se identificar três tipos de comportamento: i) materiais onde se observa um aumento gradual do rendimento até se atingir um patamar (ROX e RX3), ii) materiais que apresentam uma actividade inicial muito boa, mas que diminui rapidamente para valores próximos de zero (AC Q), iii) materiais que embora percam parte da sua actividade inicial, apresentam ainda um bom desempenho catalítico em estado estacionário (AC A e AC C). Estes comportamentos podem ser justificados pela deposição de coque que se observa no decorrer da reacção, o qual vai limitando a superfície do catalisador acessível para a reacção. No caso do AC Q, a sua perda quase total de actividade dever-se-á ao bloqueamento completo da porosidade do material. No caso dos materiais em que se observa um aumento gradual do rendimento em estireno, este é justificado pelo aumento da concentração dos grupos activos por acção do oxigénio presente na fase gasosa, que compensam a diminuição da área superficial. Observa-se assim que o coque formado na superfície dos carvões é ainda activo para a DOE, um comportamento semelhante ao dos catalisadores óxidos semicondutores e isoladores referidos por outros autores [18,22-24,27].

Pode-se comparar os resultados obtidos com os de Guerrero-Ruiz e Rodríguez-Ramos [66], os quais estudaram carvões activados na DOE usando as mesmas condições experimentais. O melhor resultado foi uma conversão de 20% e um rendimento relativo de 61%, podendo-se ver que o ROX sem qualquer tratamento tem um melhor desempenho

com uma conversão de 36% e um rendimento relativo de 67%, conseguindo-se conversões ainda maiores para carvões oxidados.

Tabela 3.1 - Caracterização textural e superficial dos carvões activados e resultados cinéticos.

	$S_{me}$ ( $m^2/g$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3/g$ )	CO ( $\mu mol/g$ )	CO <sub>2</sub> ( $\mu mol/g$ )	$X_{EB}$ (%)	$S_{ST}$ (%)
RX3	83	0,80	683	138	16,4±0,9	31,3±2,7
RX3 oxid.HNO <sub>3</sub> (6h)	-	-	2355	962	25,5±1,1	31,0±1,2
RX3 oxid. 5%O <sub>2</sub> (BO=21%)	69	0,75	6371	406	32,5±1,8	51,3±5,0
AC A	36	0,45	684	168	19,2±1,2	70,2±4,4
AC A oxid 5%O <sub>2</sub> (BO=42%)	67	0,45	4091	532	46,3±0,6	52,7±0,8
AC A oxid 20%N <sub>2</sub> O (BO=28%)	-	-	2456	172	43,2±3,6	50,5±6,0
ROX	126	0,37	1445	339	36,0±0,9	66,9±2,1
AC C	20	0,67	1428	325	29,0±1,9	57,4±4,1
AC C oxid. 5%O <sub>2</sub> (BO=37%)	68	0,51	4687	894	39,0±1,1	64,7±1,2
AC B	3	0,24	1362	375	7,4±0,7	52,6±4,2
AC Q	12	0,34	2648	375	≈ 0	-

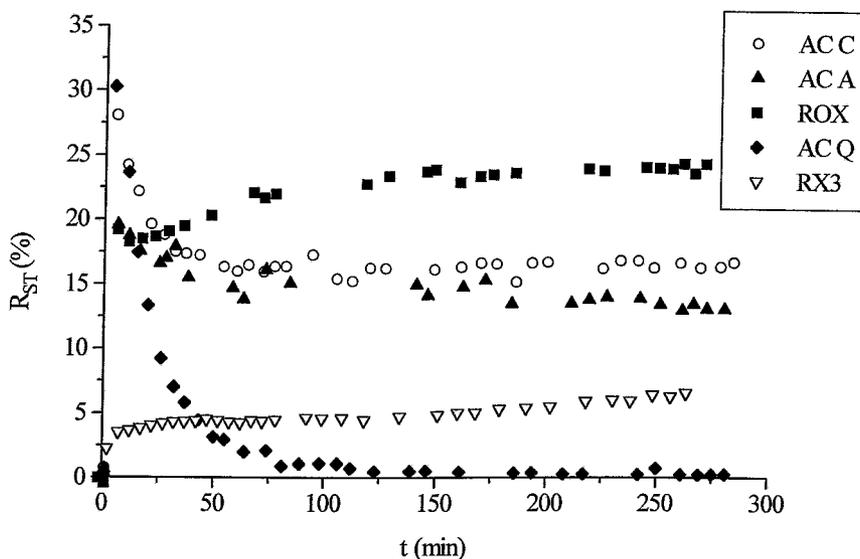


Figura 3.1 - Rendimentos em estireno obtidos com diferentes carvões activados em função do tempo de reacção.

### **3.2 - INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO NA CINÉTICA DA REACÇÃO E NA NATUREZA QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DO CARVÃO ACTIVADO.**

Nesta fase do trabalho procedeu-se a uma série de ensaios, com diferentes valores de todas as variáveis do processo: temperatura, pressão parcial de oxigénio, pressão parcial de etilbenzeno e o tempo de contacto. Todos os ensaios foram realizados partindo de um catalisador novo, o NORIT ROX 0.8, e todos tiveram um tempo de reacção de cinco horas, tempo ao fim do qual a reacção se encontra aparentemente em estado estacionário.

Na Figura 3.2 apresentam-se graficamente as condições operatórias do conjunto de ensaios realizados com o objectivo de obter os parâmetros cinéticos para o mecanismo proposto para a reacção, e no Anexo A apresentam-se em tabela todos os resultados obtidos.

#### **3.2.1 – DETECÇÃO EXPERIMENTAL DE LIMITAÇÕES DIFUSIONAIS**

##### **- Detecção experimental de limitações difusionais externas**

Antes de iniciar o estudo cinético procedeu-se a ensaios capazes de permitir a detecção de limitações difusionais externas, para garantir que se está a trabalhar em regime químico. Para isso determinou-se a conversão em função do caudal mássico  $G$ , mantendo constante em cada ensaio o tempo de contacto  $W/G$  (3.05 min) e a temperatura (350 °C) [126].

Os resultados obtidos ao fim de 5 h de reacção encontram-se na Figura 3.3. Como se pode observar, a conversão permanece praticamente constante, o que indica a ausência de limitações difusionais externas. Apresenta-se também a Figura 3.4 na qual se representa a conversão em alguns dos ensaios realizados em função do tempo de reacção. Sabendo-se que existe alguma desactivação, pretende-se evidenciar a semelhança de comportamento para todos os ensaios.

##### **- Detecção experimental de limitações difusionais internas.**

Com o objectivo de verificar se existiam limitações difusionais internas, determinou-se a velocidade de reacção usando o carvão em pellet, e o carvão finamente moído. Sabendo-se que as limitações difusionais internas dependem do tamanho das

partículas de catalisador, como para as duas amostras se obtiveram resultados idênticos, concluiu-se que as limitações difusionais internas eram desprezáveis (ver Figura 3.5).

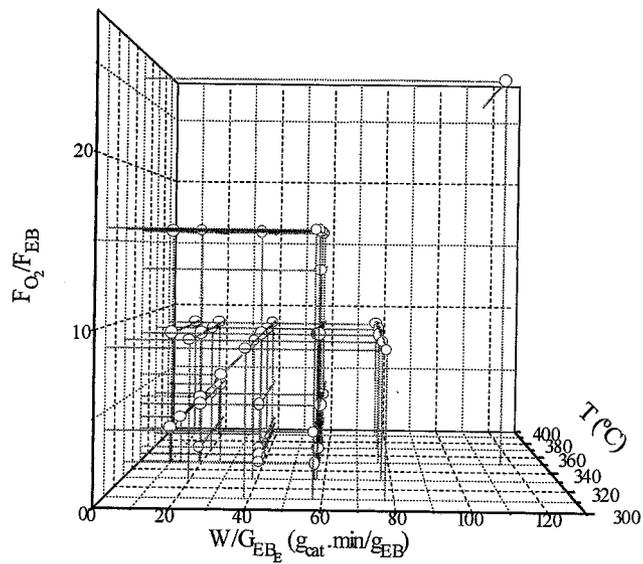


Figura 3.2 - Representação esquemática das condições experimentais do conjunto de ensaios realizados.

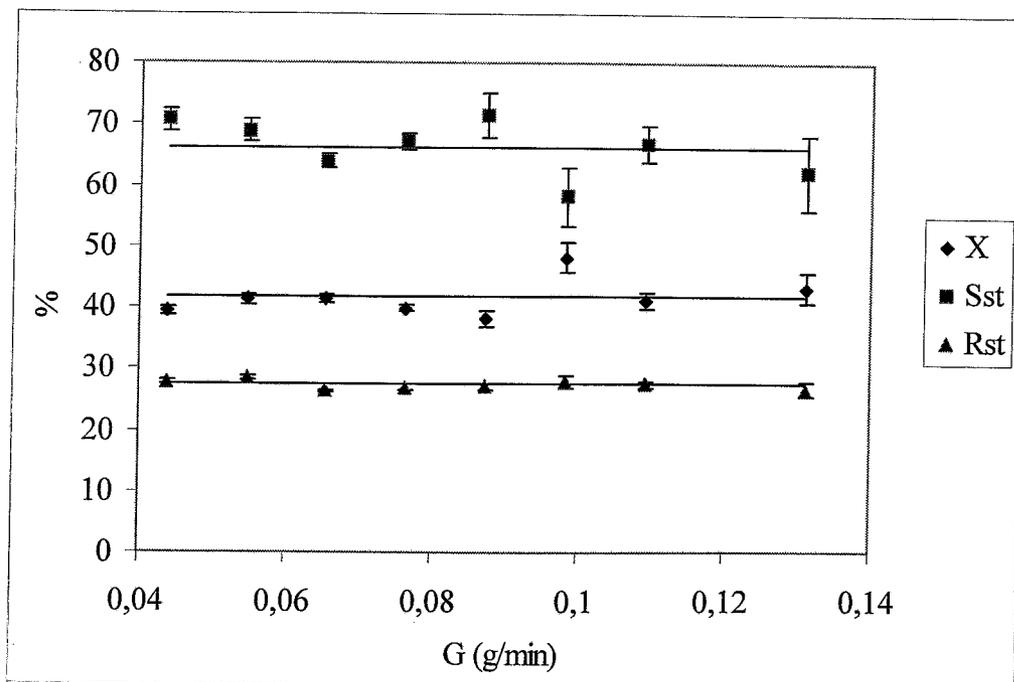


Figura 3.3 – Verificação da existência ou não de limitações difusionais externas.  
 $W/G = 3.05 \text{ min}$ ,  $T = 350^{\circ}C$ .

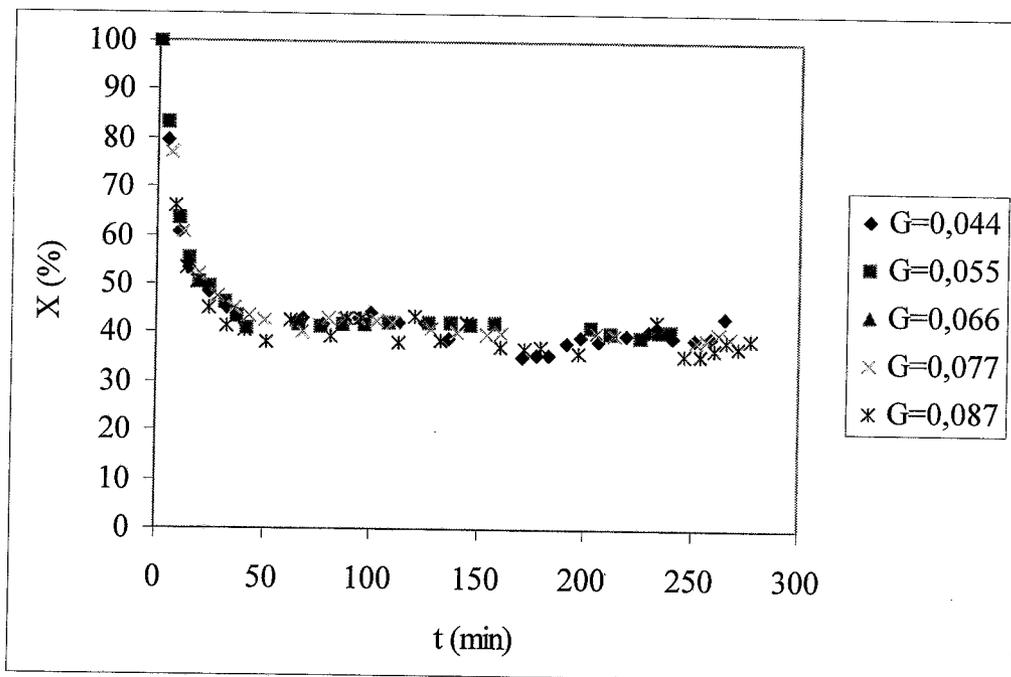


Figura 3.4 - Variação da conversão com o tempo de reacção para diferentes valores de G, mantendo  $W/G = 3.05$  min. (G em g/min).

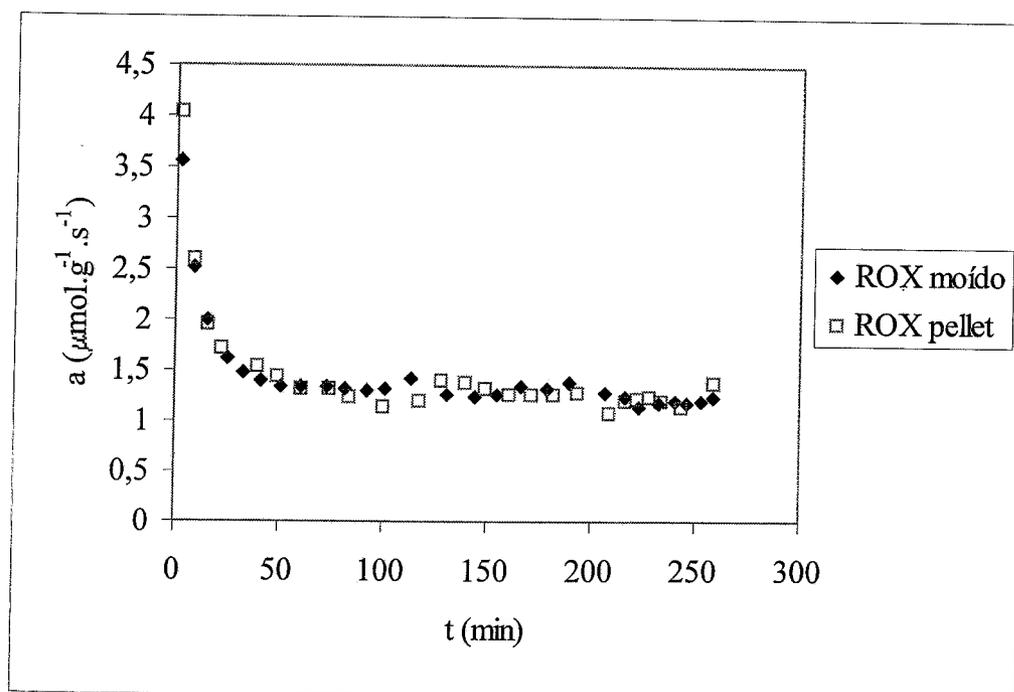


Figura 3.5 - Verificação da existência ou não de limitações difusionais internas. Actividade em função do tempo para o carvão ROX em pellet e moído.  $T=350$  °C,  $Q'_{EB}=6\mu\text{l}/\text{min}$ ,  $Q_{ar}=50\text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $W=0,200$  g.

### - Detecção experimental de bypass junto às paredes.

Outra questão que se poderia pôr quando se usa um reactor tubular equipado com uma bainha de termopar no centro, sendo o catalisador compactado de uma maneira anelar em torno da referida bainha, era a existência de bypass junto às paredes [127]. Para verificar a ausência deste bypass fizeram-se ensaios com bainha de termopar e sem bainha de termopar (usou-se lã de vidro para suportar o catalisador). Como se pode ver na Figura 3.6 as actividades encontradas foram idênticas, o que evidencia a ausência de bypass.

## 3.2.2 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO PARCIAL DE OXIGÉNIO

### 3.2.2.1 – Resultados cinéticos

As condições operatórias foram as seguintes:

Temperatura de reacção:	350 °C
Caudal de etilbenzeno:	6 µl/min
Caudal de N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> :	50 cm <sup>3</sup> /min
Massa de carvão:	0,200 g
Tempo de reacção:	5 h

O caudal total foi mantido constante, compensando-se no inerte (N<sub>2</sub>), as variações efectuadas no O<sub>2</sub>. Na Tabela 3.2 encontram-se compilados todos os resultados. A pressão parcial de etilbenzeno foi mantida a 0,023 atm.

Nas Figuras 3.7, 3.8 e 3.9 apresentam-se graficamente as variações de X, S<sub>st</sub>, S<sub>CO2</sub> e S<sub>CO</sub> com a pressão parcial do oxigénio. Observa-se que a conversão aumenta rapidamente para baixas pressões parciais de oxigénio, aumentando em seguida mais lentamente para pressões parciais de oxigénio mais elevadas. Este comportamento tinha sido verificado por vários autores trabalhando com catalisadores ácidos [6,24,46,54,57,58]. O rendimento relativo em estireno baixa inicialmente mantendo-se depois praticamente constante para pressões parciais de O<sub>2</sub> acima de 0,2 atm. Os rendimentos relativos de CO e CO<sub>2</sub> aumentam com a pressão parcial de O<sub>2</sub>, aumentando o CO<sub>2</sub> mais rapidamente que o CO. A actividade segue o comportamento da conversão. Na Tabela 3.2 pode-se observar que a deposição de coque (valor de Δm que corresponde à variação de massa no catalisador) praticamente não ocorre sem a presença de oxigénio. A quantidade de coque depositada durante o ensaio aumenta muito para pressões de oxigénio baixas, continuando a aumentar

a um ritmo mais lento até  $P_p O_2$  de 0,368 atm, após o que começa a diminuir, provavelmente devido à maior importância da velocidade de gasificação. Nos catalisadores ácidos, a deposição de coque também só se verificava na presença de oxigénio [19,25,39] e observava-se que a deposição aumentava muito rapidamente para pressões baixas de  $O_2$ , aumentando em seguida a um ritmo mais lento [19].

Tabela 3.2 - Resultados cinéticos para diferentes pressões parciais de oxigénio.

$P_p O_2$ (atm)	X (%)	$R_{st}$ (%)	$S_{st}$ (%)	$S_{CO_2}$ (%)	$S_{CO}$ (%)	$S_B$ (%)	$S_{BA}$ (%)	$S_{AF}$ (%)	a( $\mu\text{mol.}$ $\text{g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	$\Delta m$ (%)
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,26
0,011	15,0	13,1	89,0	3,00	1,43	0,355	2,02	3,00	0,58	18,9
0,023	18,1	13,9	78,1	3,91	1,19	0,267	3,58	2,51	0,74	21,0
0,092	26,7	16,4	62,3	4,40	2,03	0,287	4,11	2,99	1,09	25,2
0,205	32,2	20,7	64,9	8,89	3,38	0,217	2,76	1,71	1,31	27,1
0,368	35,6	26,9	76,2	9,53	4,88	0,350	3,20	2,06	1,45	27,7
0,591	43,5	26,7	62,0	13,4	5,98	0,332	1,88	0,725	1,78	25,8
0,976	50,5	31,3	62,5	17,5	8,38	0,314	1,41	0,720	2,06	22,0

Nas Figuras 3.10 e 3.11 apresentam-se os resultados obtidos para os diferentes ensaios a diferentes pressões parciais de  $O_2$ , em função do tempo de reacção. Da análise da Figura 3.10, verifica-se que a conversão apresenta um comportamento semelhante para todos os ensaios, havendo um decréscimo acentuado até próximo dos 50 min, atingindo-se em seguida um estado quase estacionário, a patamares diferentes, correspondendo a valores crescentes da pressão parcial de  $O_2$ , valores crescentes da conversão.

Da análise da Figura 3.11, constata-se que o rendimento em estireno apresenta diferentes comportamentos com o decorrer da reacção. Para baixas pressões parciais de  $O_2$ , a variação do rendimento em estireno é decrescente, partindo de valores altos para um patamar a valores baixos. Conforme a pressão parcial de oxigénio vai aumentando, o valor do rendimento inicial em estireno vai baixando, invertendo-se o comportamento para valores elevados de pressão parcial de  $O_2$ , onde o rendimento em estireno apresenta uma variação crescente, partindo de valores baixos para um patamar a valores elevados.

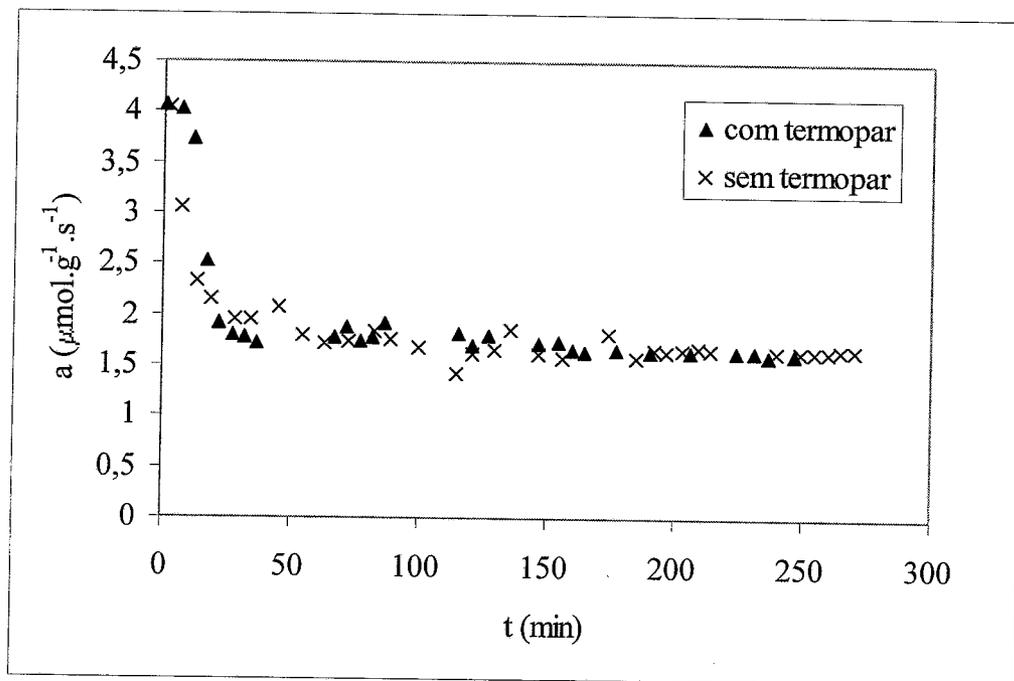


Figura 3.6 – Verificação da existência ou não de bypass devido à bainha do termopar.  
 $T=350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Q'_{EB}=6\mu\text{l}/\text{min}$ ,  $Q_{ar}=50\text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $W=0,200\text{ g}$ .

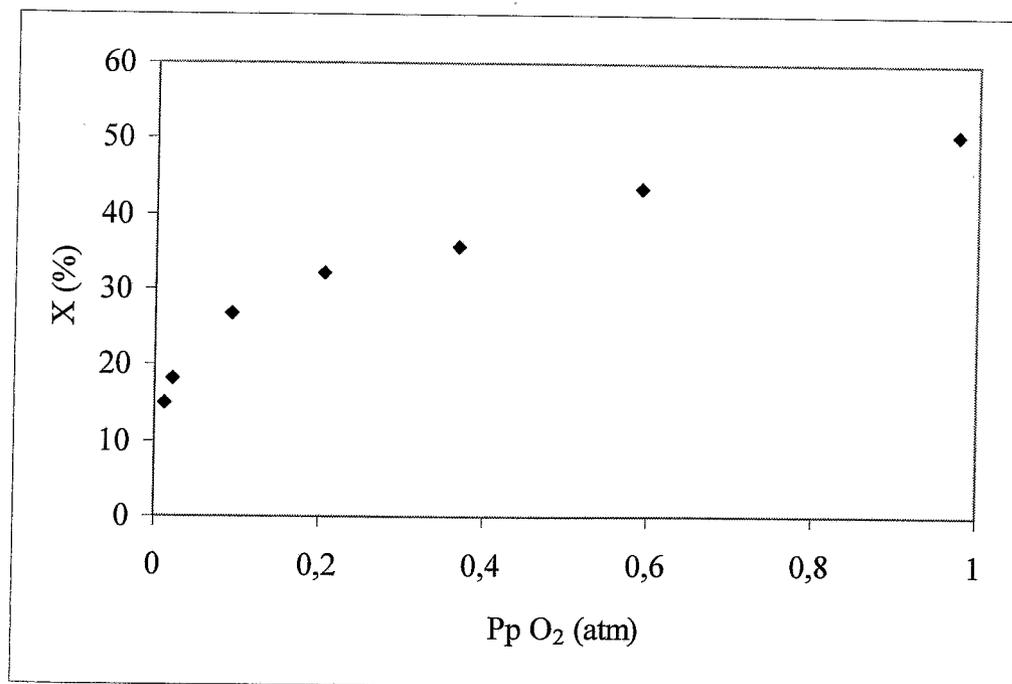


Figura 3.7 - Variação da conversão com a pressão parcial de oxigênio.

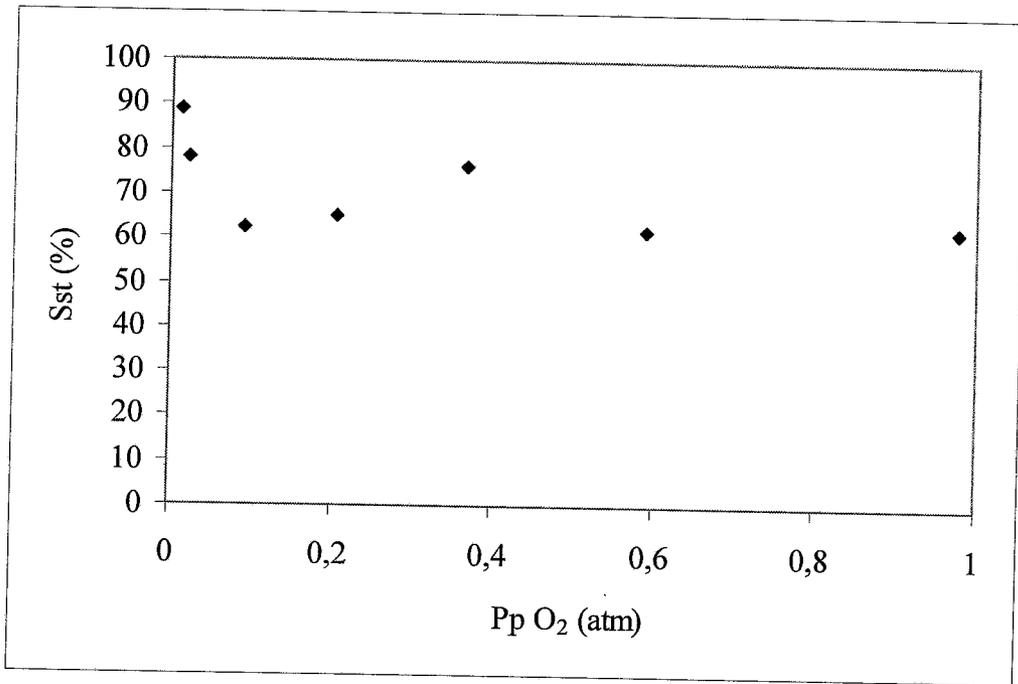


Figura 3.8 - Variação do rendimento relativo em estireno com a pressão parcial de oxigénio.

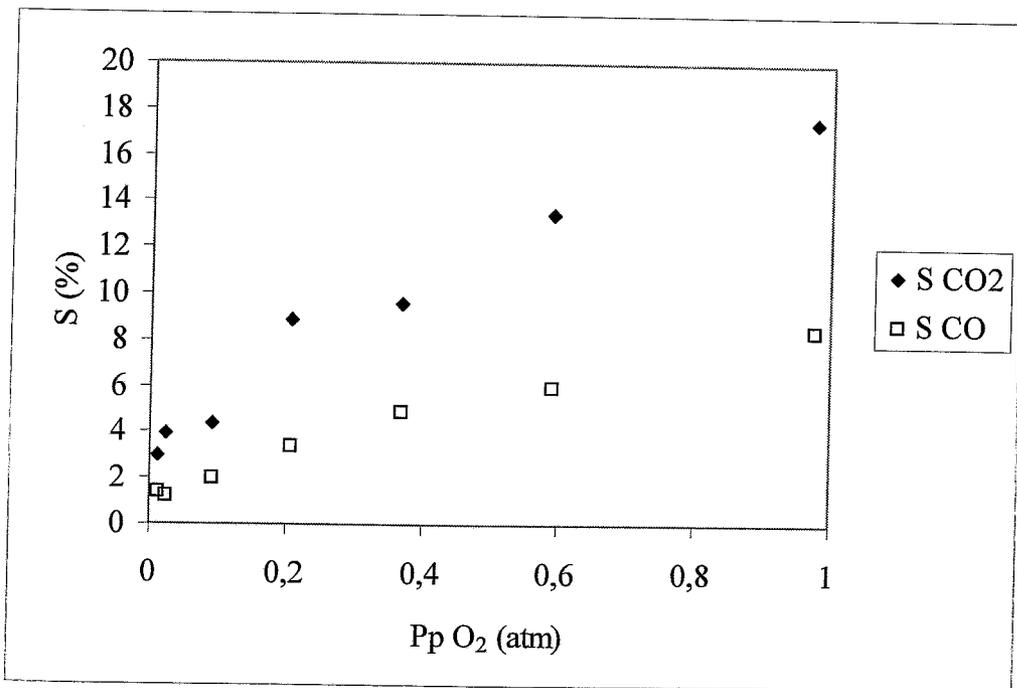


Figura 3.9 - Variação do rendimento relativo em  $CO_2$  e  $CO$  com a pressão parcial de oxigénio.

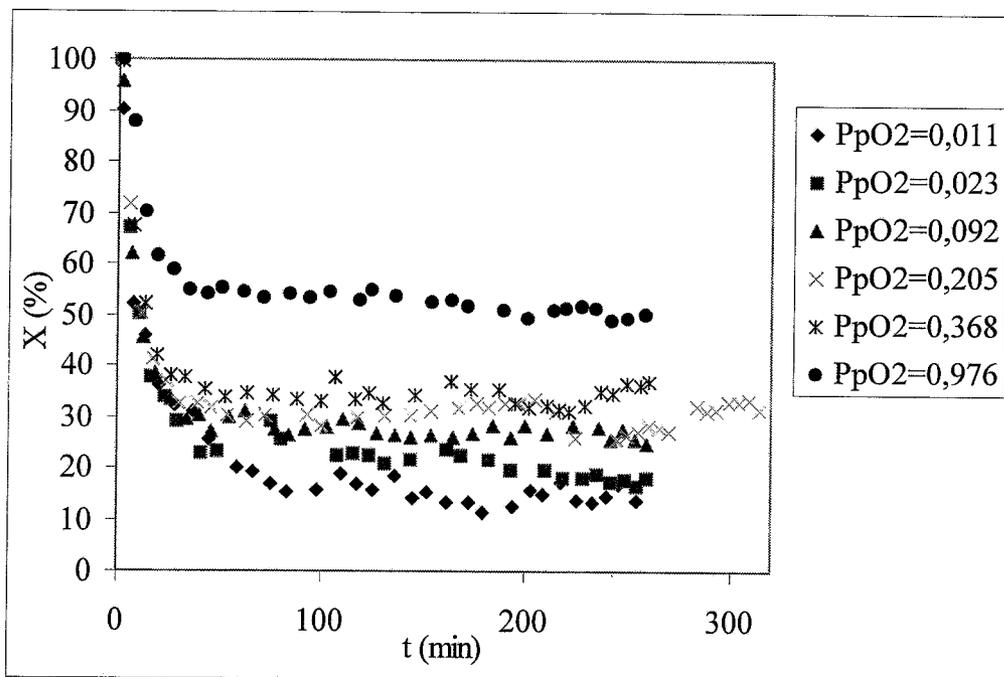


Figura 3.10 - Variação da conversão com o tempo de reacção, para diferentes pressões parciais de oxigênio em atm.

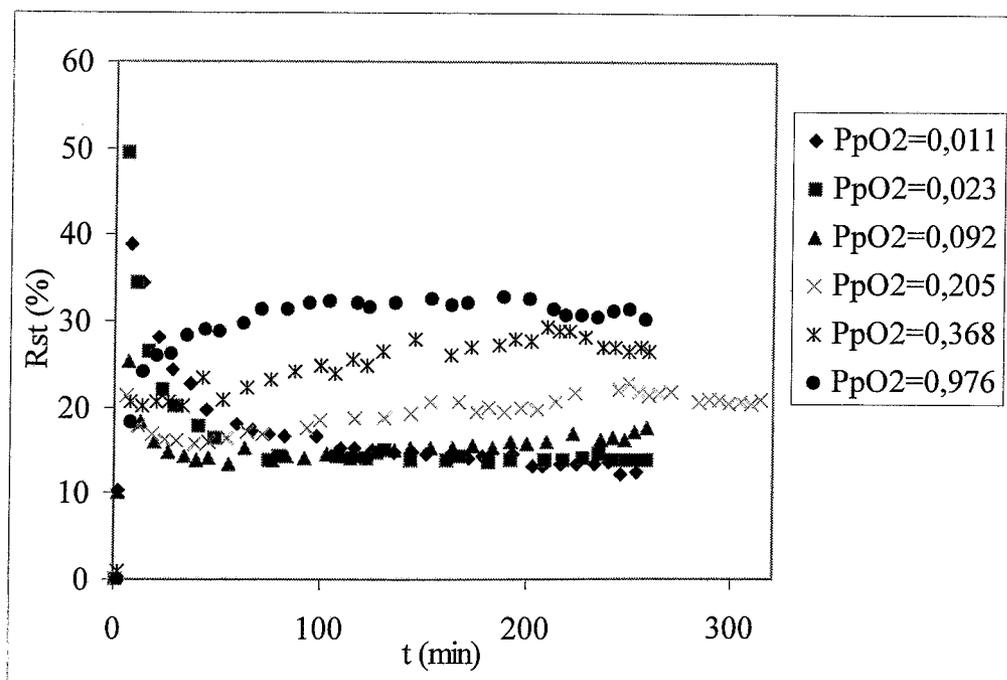


Figura 3.11 - Variação do rendimento em estireno com o tempo de reacção, para diferentes pressões parciais de oxigênio em atm.

Este fenómeno está associado à formação de coque no decorrer da reacção. Já se referiu que só quando a pressão parcial de  $O_2$  é zero é que não há formação de coque. Este facto indica-nos que o oxigénio é parte activa na formação do coque. Para valores baixos da pressão parcial de oxigénio, a formação de coque será mais lenta, tendo-se por isso acesso a maior área de reacção, enquanto que para valores elevados a formação de coque será muito rápida, bloqueando rapidamente parte da estrutura porosa, o que justifica os valores elevados de rendimento em estireno nos instantes iniciais para pressões parciais de oxigénio baixas, e baixos para pressões de oxigénio elevadas. Contudo, como se verá à frente, para maiores pressões parciais de oxigénio vai-se obter um coque com maior quantidade de grupos superficiais, logo com maior probabilidade de ter centros activos para a reacção principal, o que a par com o efeito cinético também contribuirá para obter valores de rendimento crescentes com o aumento da pressão parcial de  $O_2$ .

### 3.2.2.2 – Caracterização dos carvões obtidos após reacção

Como já foi realçado, no decorrer da reacção existe deposição de coque. Nestes ensaios verificou-se que ela existe qualquer que seja a pressão parcial de oxigénio, excepto se ela for zero, sendo de esperar que a pressão parcial de oxigénio na reacção tenha influência nas características do coque formado. Procedeu-se ao estudo do catalisador após os ensaios a diferentes pressões parciais de oxigénio.

Nas Figuras 3.12 e 3.13 apresentam-se os espectros de TPD, observando-se um aumento das quantidades dessorvidas de CO e  $CO_2$ , com o aumento da pressão parcial de  $O_2$ , indicando uma maior quantidade de grupos superficiais. Na Tabela 3.3 apresentam-se os valores obtidos pela integração das curvas de TPD.

Na Figura 3.14 apresenta-se a actividade em função da quantidade de CO libertada por TPD, obtendo-se um bom ajuste linear, o que sugere que a actividade observada não será directamente dependente do oxigénio mas sim da quantidade de grupos superficiais existentes no carvão. Para confirmar este facto apresenta-se na Figura 3.15 a actividade normalizada pela quantidade de CO libertado por TPD ( $a^*$ ), verificando-se que a actividade assim definida tem um ligeiro aumento para pressões parciais de  $O_2$  baixas, mantendo-se depois praticamente constante, o que indicia uma reacção de ordem zero. Vários autores usando outro tipo de catalisadores chegaram à conclusão que a reacção seria de ordem zero relativamente ao oxigénio [26,41,56].

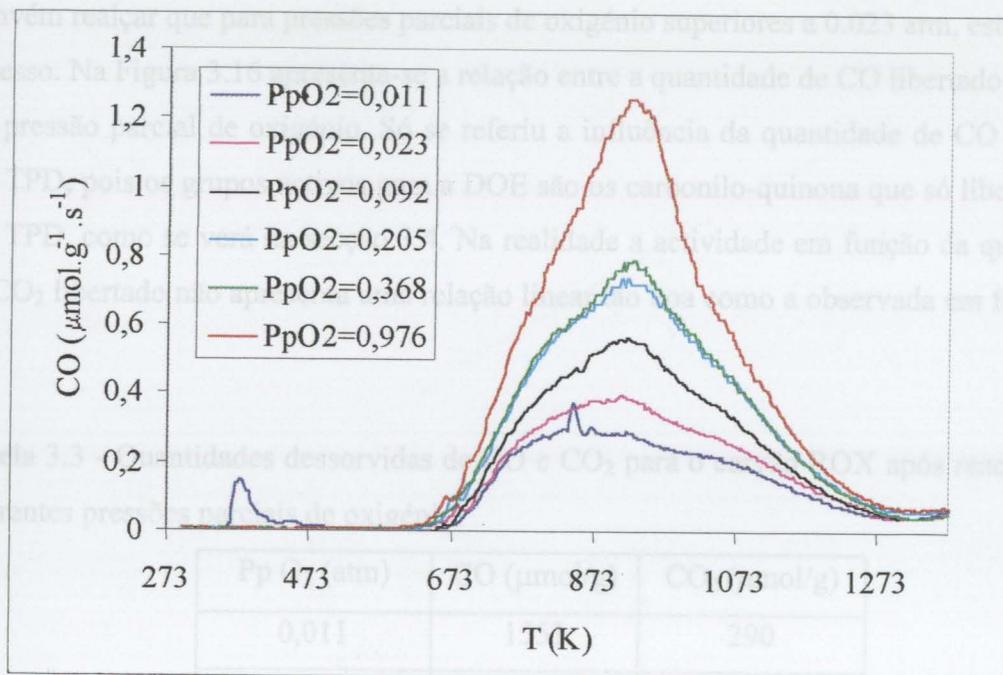


Figura 3.12 - Espectros de dessorção de CO para o carvão ROX após reacção com diferentes pressões parciais de oxigénio em atm.

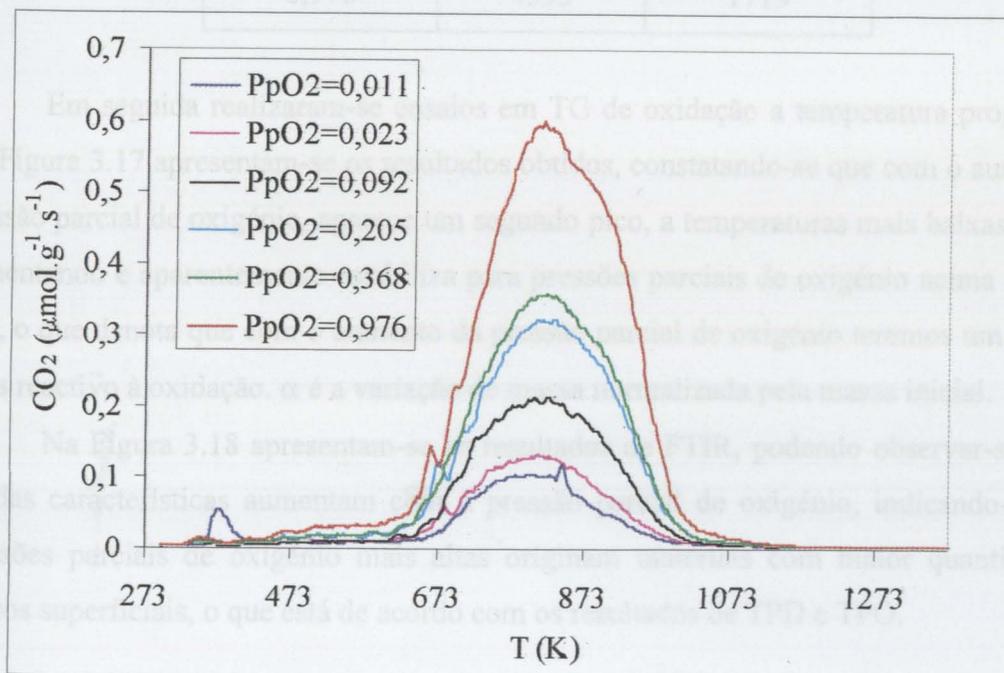


Figura 3.13 - Espectros de dessorção de CO<sub>2</sub> para o carvão ROX após reacção com diferentes pressões parciais de oxigénio em atm.

Convém realçar que para pressões parciais de oxigénio superiores a 0.023 atm, este está em excesso. Na Figura 3.16 apresenta-se a relação entre a quantidade de CO libertado por TPD e a pressão parcial de oxigénio. Só se referiu a influência da quantidade de CO libertada por TPD, pois os grupos activos para a DOE são os carbonilo-quinona que só libertam CO por TPD, como se verá na secção 3.4. Na realidade a actividade em função da quantidade de CO<sub>2</sub> libertado não apresenta uma relação linear tão boa como a observada em função do CO.

Tabela 3.3 - Quantidades dessorvidas de CO e CO<sub>2</sub> para o carvão ROX após reacção com diferentes pressões parciais de oxigénio.

Pp O <sub>2</sub> (atm)	CO (μmol/g)	CO <sub>2</sub> (μmol/g)
0,011	1553	290
0,023	1830	364
0,092	2384	613
0,205	3032	925
0,368	3085	1034
0,976	4393	1713

Em seguida realizaram-se ensaios em TG de oxidação a temperatura programada. Na Figura 3.17 apresentam-se os resultados obtidos, constatando-se que com o aumento da pressão parcial de oxigénio, aparece um segundo pico, a temperaturas mais baixas, que vai aumentando e aparentemente estabiliza para pressões parciais de oxigénio acima de 0,205 atm, o que denota que com o aumento da pressão parcial de oxigénio teremos um material mais reactivo à oxidação.  $\alpha$  é a variação de massa normalizada pela massa inicial.

Na Figura 3.18 apresentam-se os resultados de FTIR, podendo observar-se que as bandas características aumentam com a pressão parcial de oxigénio, indicando-nos que pressões parciais de oxigénio mais altas originam materiais com maior quantidade de grupos superficiais, o que está de acordo com os resultados de TPD e TPO.

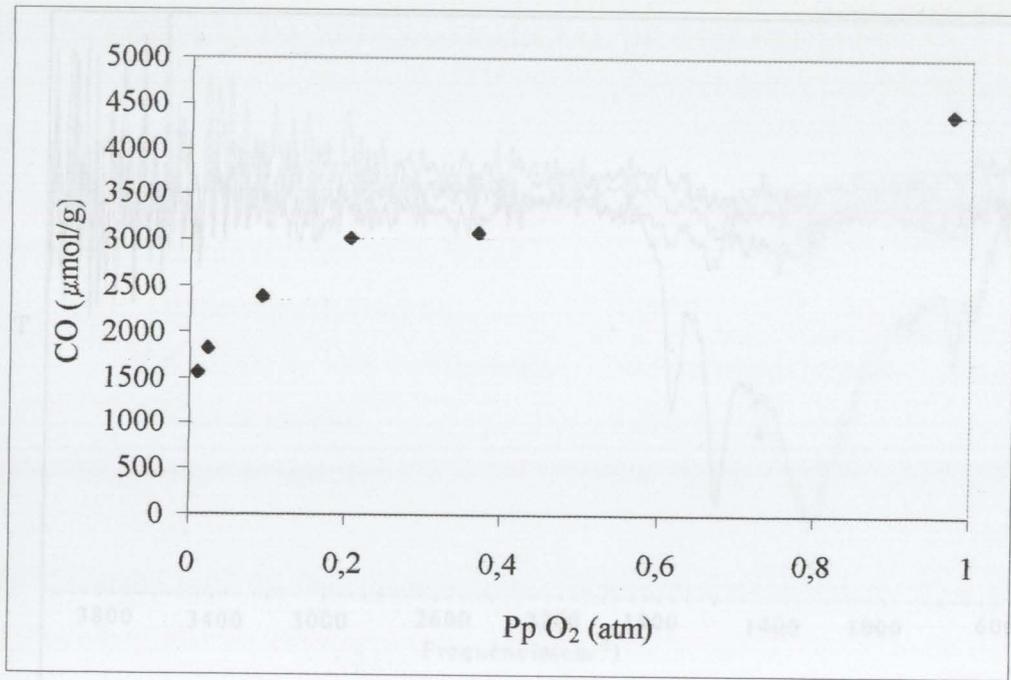


Figura 3.16 - Variação da quantidade de CO obtida por TPD em função da pressão parcial de oxigênio.

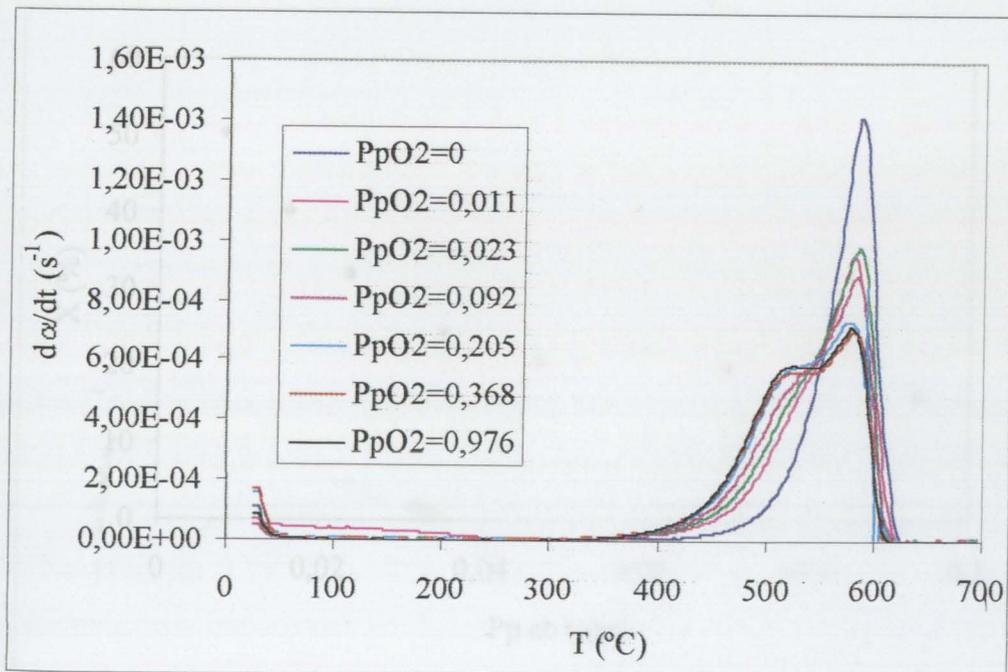


Figura 3.17 - Resultados de TG para a oxidação a temperatura programada do carvão ROX após reação com diferentes pressões parciais de oxigênio em atm.

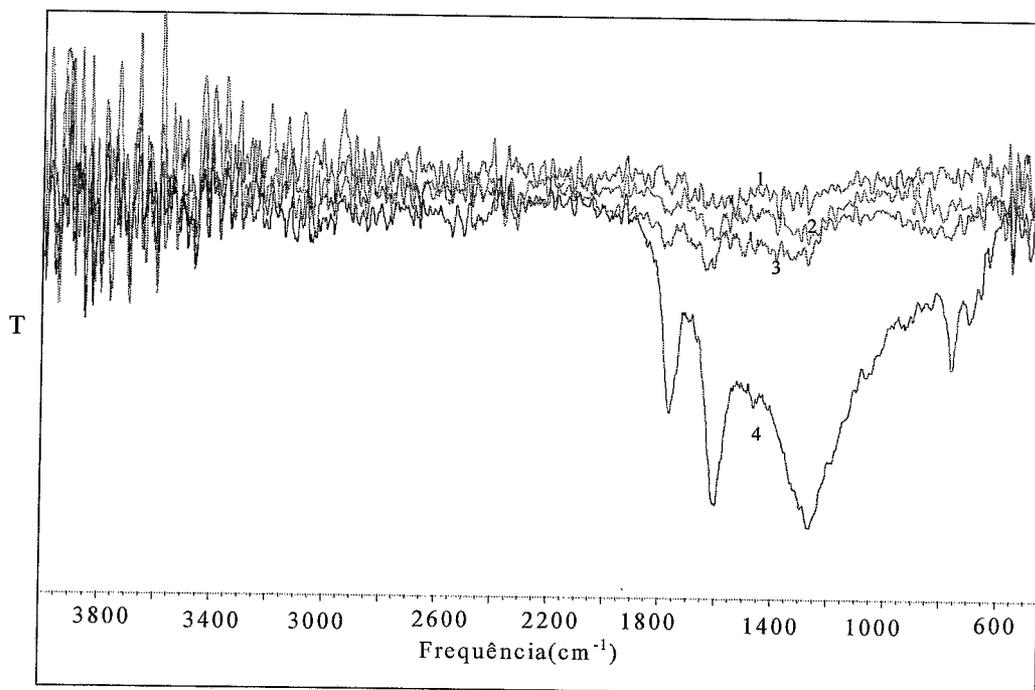


Figura 3.18 - Espectros de FTIR para o carvão ROX após reacção com diferentes pressões parciais de oxigénio.  $P_p O_2 = 1 - 0,011; 2 - 0,205; 3 - 0,368; 4 - 0,976$  atm.

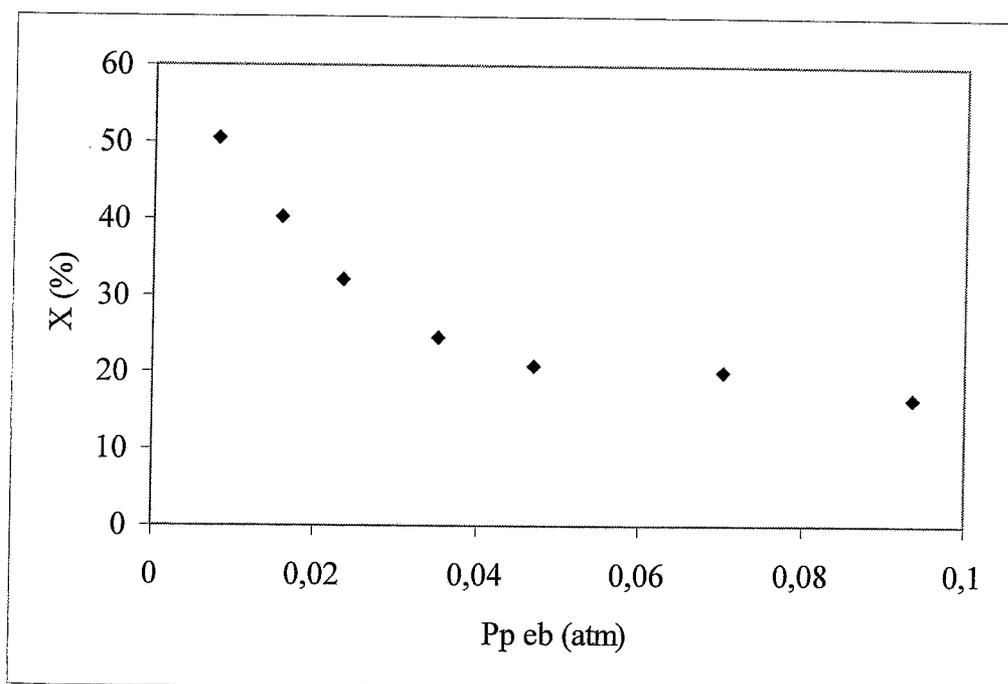


Figura 3.19 - Variação da conversão com a pressão parcial de etilbenzeno.

### 3.2.3 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO PARCIAL DE ETILBENZENO

#### 3.2.3.1 – Resultados cinéticos

As condições operatórias foram as seguintes:

Temperatura de reacção:	350 °C
Caudal de N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + etilbenzeno:	107 cm <sup>3</sup> /min a 350 °C
Massa de carvão:	0,200 g
Tempo de reacção:	5 h

O caudal total foi mantido constante, compensando-se no inerte N<sub>2</sub> e no O<sub>2</sub>, as variações efectuadas no etilbenzeno, mantendo a pressão parcial do oxigénio constante e igual a 0,205 atm. Na Tabela 3.4 apresentam-se os resultados cinéticos para as diferentes pressões parciais de etilbenzeno.

Tabela 3.4 - Resultados cinéticos para diferentes pressões parciais de etilbenzeno.

Pp eb (atm)	X (%)	R <sub>st</sub> (%)	S <sub>st</sub> (%)	S <sub>CO2</sub> (%)	S <sub>CO</sub> (%)	S <sub>B</sub> (%)	S <sub>BA</sub> (%)	S <sub>AF</sub> (%)	a(μmol. g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Δm (%)
0,0078	50,5	32,1	64,2	8,07	5,19	0,634	2,26	1,55	0,684	22,3
0,0156	40,3	25,4	63,6	9,07	3,98	0,375	2,72	2,05	1,10	25,0
0,0234	32,2	20,7	64,9	8,89	3,38	0,217	2,76	1,71	1,31	20,7
0,0351	24,6	18,2	75,0	7,69	3,50	0,094	1,56	0,472	1,50	27,6
0,0469	20,7	16,0	78,2	7,21	3,51	0,196	2,73	2,55	1,69	29,3
0,0703	20,0	16,3	88,9	6,29	2,96	0,277	3,28	1,75	2,41	32,2
0,0937	16,6	12,2	74,7	5,10	2,68	-	2,80	4,71	2,72	33,7

Nas Figuras 3.19, 3.20, 3.21 e 3.22 apresentam-se graficamente os resultados experimentais mais importantes em função da pressão parcial do etilbenzeno. Observa-se que a conversão diminui rapidamente para pressões parciais de etilbenzeno abaixo de 0,04 atm, quase que estabilizando em seguida. O rendimento relativo em estireno é, para pressões parciais de etilbenzeno baixas, praticamente constante, apresentando posteriormente uma ligeira tendência para aumentar. Os rendimentos relativos de CO e CO<sub>2</sub> têm uma tendência para diminuir com o aumento da pressão parcial de etilbenzeno. A

actividade aumenta com a pressão parcial de etilbenzeno. A deposição de coque (valores de  $\Delta m$  na Tabela 3.4) tem tendência para aumentar com o aumento da pressão parcial de etilbenzeno.

Nas Figuras 3.23, 3.24 e 3.25 apresentam-se os resultados obtidos em função do tempo de reacção, para os diferentes ensaios a diferentes pressões parciais de etilbenzeno. Na Figura 3.23, observa-se que a evolução da conversão apresenta um comportamento semelhante para todos os ensaios, havendo um decréscimo acentuado até próximo dos 50 min, atingindo-se em seguida um estado quase estacionário, a patamares diferentes, correspondendo a valores crescentes da pressão parcial de etilbenzeno, valores decrescentes da conversão.

Da análise da Figura 3.24, constata-se que o rendimento em estireno varia com o tempo de um modo semelhante para todos os ensaios, havendo um ligeiro decréscimo nos primeiros minutos da reacção começando depois a aumentar, atingindo-se um estado quase estacionário, a patamares diferentes, correspondendo a valores crescentes da pressão parcial de etilbenzeno, valores decrescentes do rendimento em estireno. A actividade tem um comportamento semelhante ao da conversão, só que a valores crescentes da pressão parcial de etilbenzeno obtêm-se valores crescentes da actividade.

### 3.2.3.2 – Caracterização dos carvões obtidos após reacção

Nestes ensaios constatou-se também que havia deposição de coque, verificando-se que ela existia qualquer que fosse a pressão parcial de etilbenzeno, tal como se pode observar na Tabela 3.4 pelo aumento da massa do carvão no final da reacção. Procedeu-se ao estudo do carvão ROX após os ensaios a diferentes pressões parciais de etilbenzeno.

Nas Figuras 3.26 e 3.27 apresentam-se os espectros de TPD, observando-se um aumento das quantidades dessorvidas de CO e CO<sub>2</sub>, com o aumento da pressão parcial de etilbenzeno, indicando uma maior quantidade de grupos superficiais. Na Tabela 3.5 apresentam-se os valores obtidos pela integração das curvas de TPD.

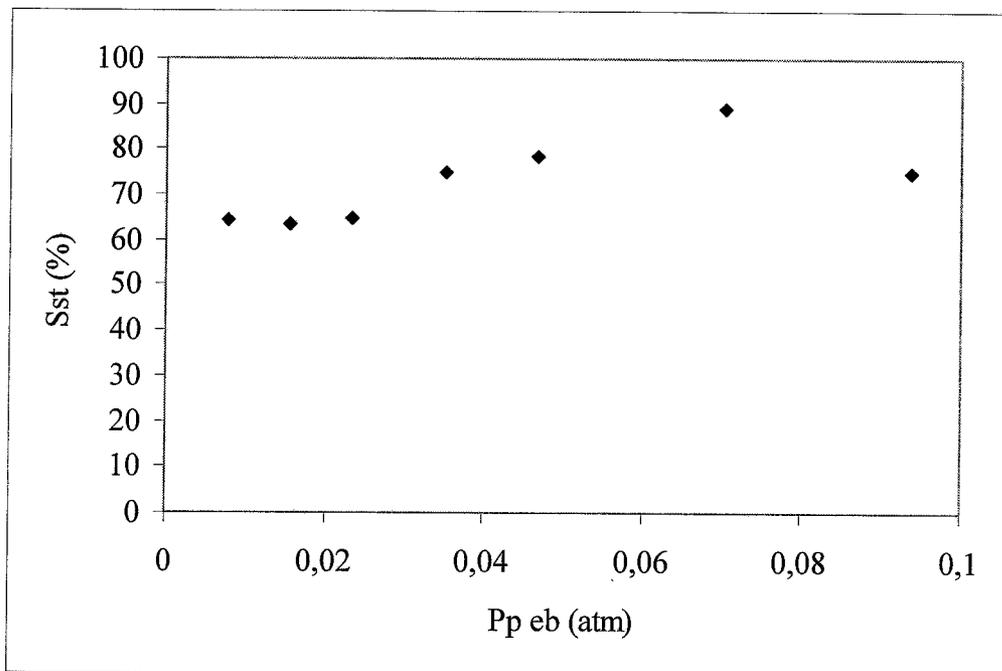


Figura 3.20 - Variação do rendimento relativo em estireno com a pressão parcial de etilbenzeno.

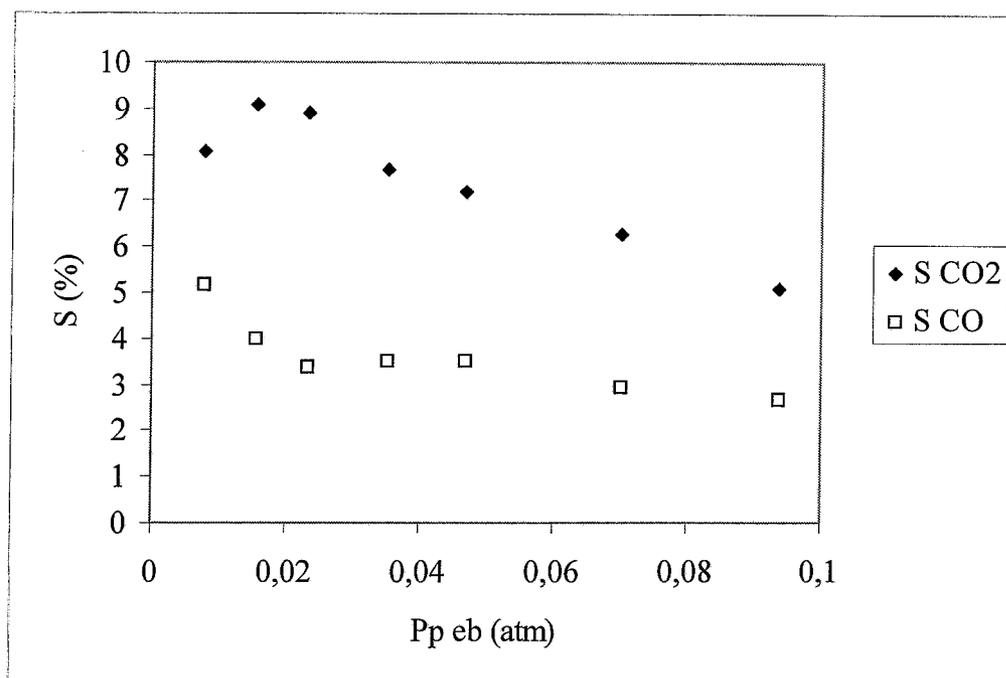


Figura 3.21 - Variação do rendimento relativo em CO<sub>2</sub> e CO com a pressão parcial de etilbenzeno.

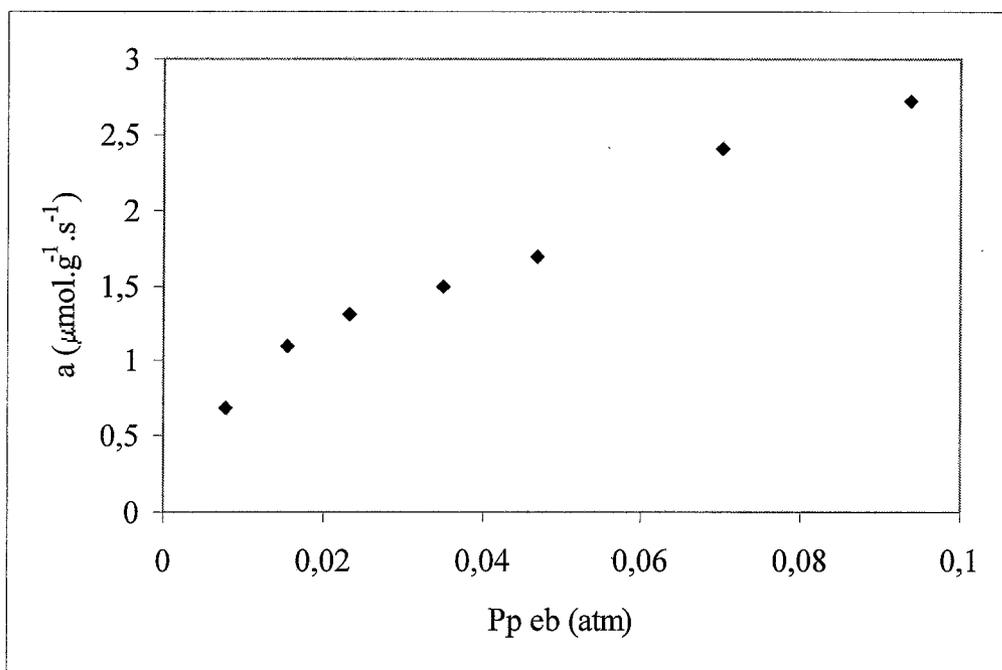


Figura 3.22 - Variação da actividade com a pressão parcial de etilbenzeno.

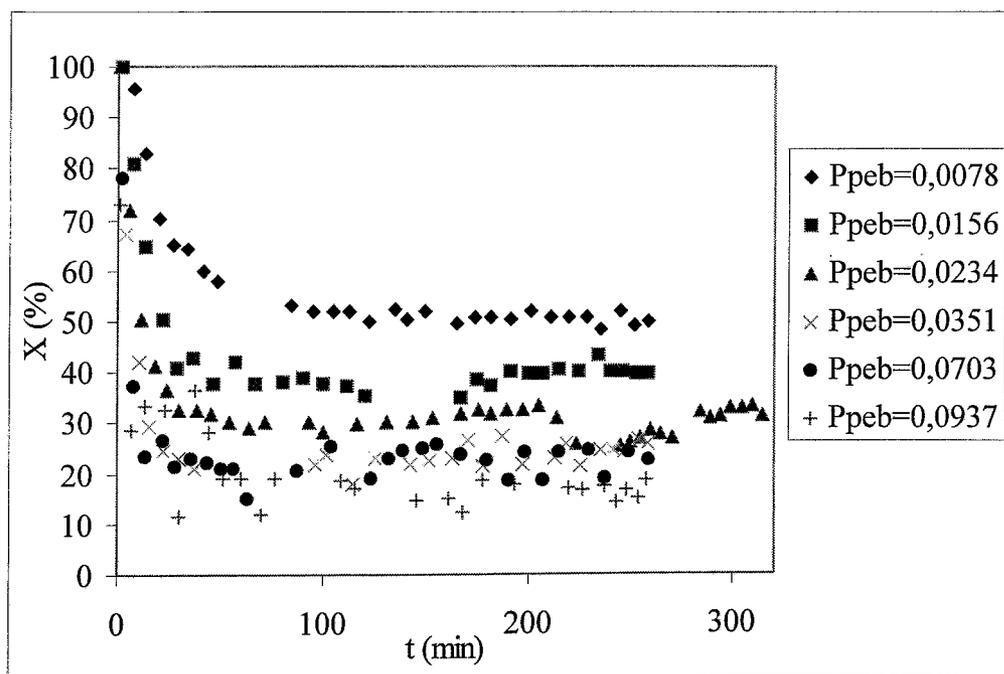


Figura 3.23 - Variação da conversão com o tempo de reacção, para diferentes pressões parciais de etilbenzeno em atm.

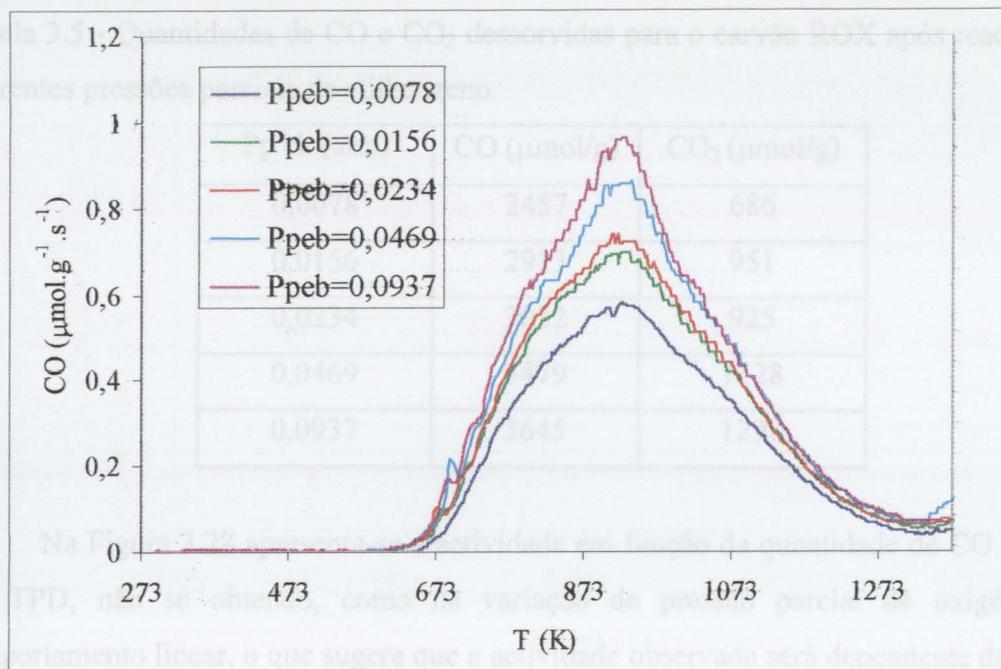


Figura 3.26 - Espectros de dessorção de CO para o carvão ROX após reação com diferentes pressões parciais de etilbenzeno em atm.

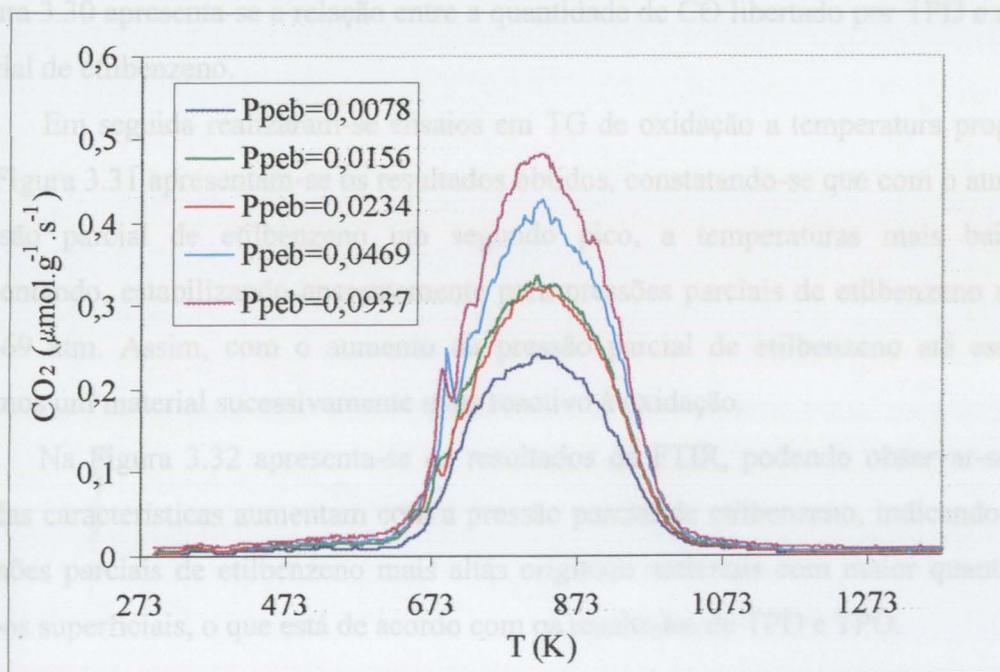


Figura 3.27 - Espectros de dessorção de CO<sub>2</sub> para o carvão ROX após reação com diferentes pressões parciais de etilbenzeno em atm.

Tabela 3.5 - Quantidades de CO e CO<sub>2</sub> dessorvidas para o carvão ROX após reacção com diferentes pressões parciais de etilbenzeno.

Pp eb (atm)	CO (μmol/g)	CO <sub>2</sub> (μmol/g)
0,0078	2457	686
0,0156	2913	951
0,0234	3032	925
0,0469	3479	1128
0,0937	3645	1298

Na Figura 3.28 apresenta-se a actividade em função da quantidade de CO libertada por TPD, não se obtendo, como na variação da pressão parcial de oxigénio, um comportamento linear, o que sugere que a actividade observada será dependente da pressão parcial do etilbenzeno, mas deverá haver também influência dos grupos superficiais existentes no carvão no final da reacção. Na Figura 3.29 apresenta-se a actividade normalizada pela quantidade de CO libertado por TPD, verificando-se que a actividade assim definida tem ainda tendência para aumentar com a pressão parcial de etilbenzeno. Na Figura 3.30 apresenta-se a relação entre a quantidade de CO libertado por TPD e a pressão parcial de etilbenzeno.

Em seguida realizaram-se ensaios em TG de oxidação a temperatura programada. Na Figura 3.31 apresentam-se os resultados obtidos, constatando-se que com o aumento da pressão parcial de etilbenzeno um segundo pico, a temperaturas mais baixas, vai aumentando, estabilizando aparentemente para pressões parciais de etilbenzeno acima de 0.0469 atm. Assim, com o aumento da pressão parcial de etilbenzeno até esse valor, teremos um material sucessivamente mais reactivo à oxidação.

Na Figura 3.32 apresenta-se os resultados de FTIR, podendo observar-se que as bandas características aumentam com a pressão parcial de etilbenzeno, indicando-nos que pressões parciais de etilbenzeno mais altas originam materiais com maior quantidade de grupos superficiais, o que está de acordo com os resultados de TPD e TPO.

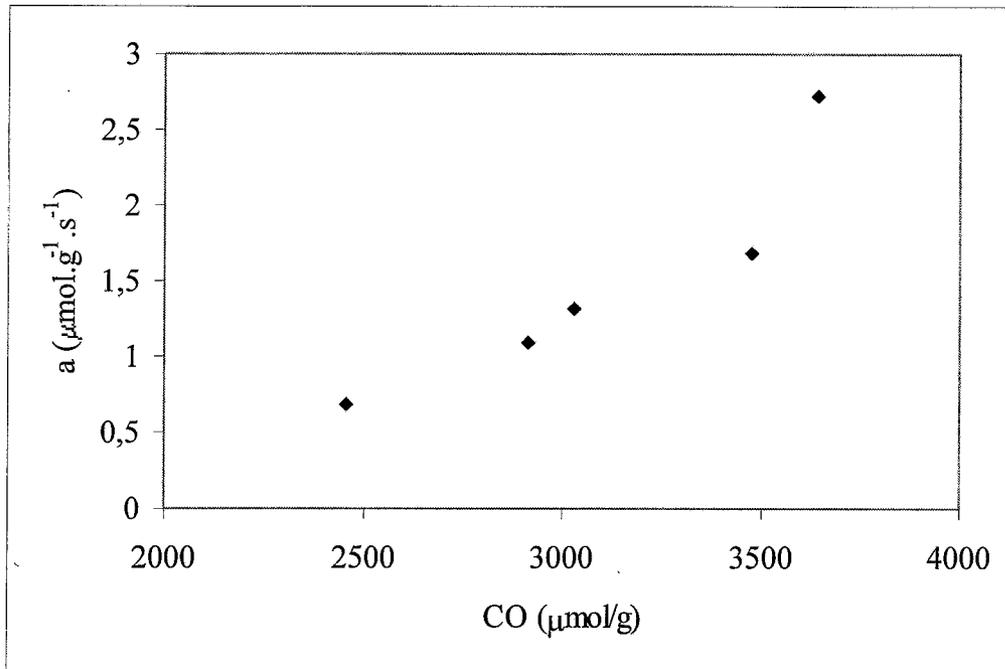


Figura 3.28 - Variação da actividade em função da quantidade de CO obtida por TPD, para carvões sujeitos a reacção com diferentes pressões parciais de etilbenzeno.

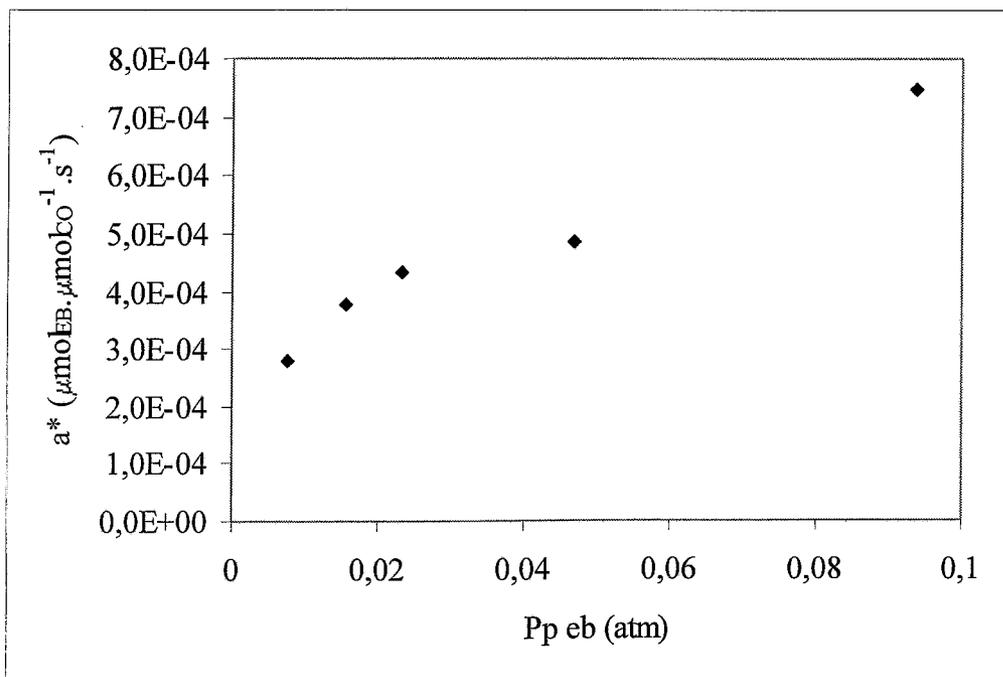


Figura 3.29 - Variação da actividade normalizada pela quantidade de CO obtida por TPD em função da pressão parcial de etilbenzeno.

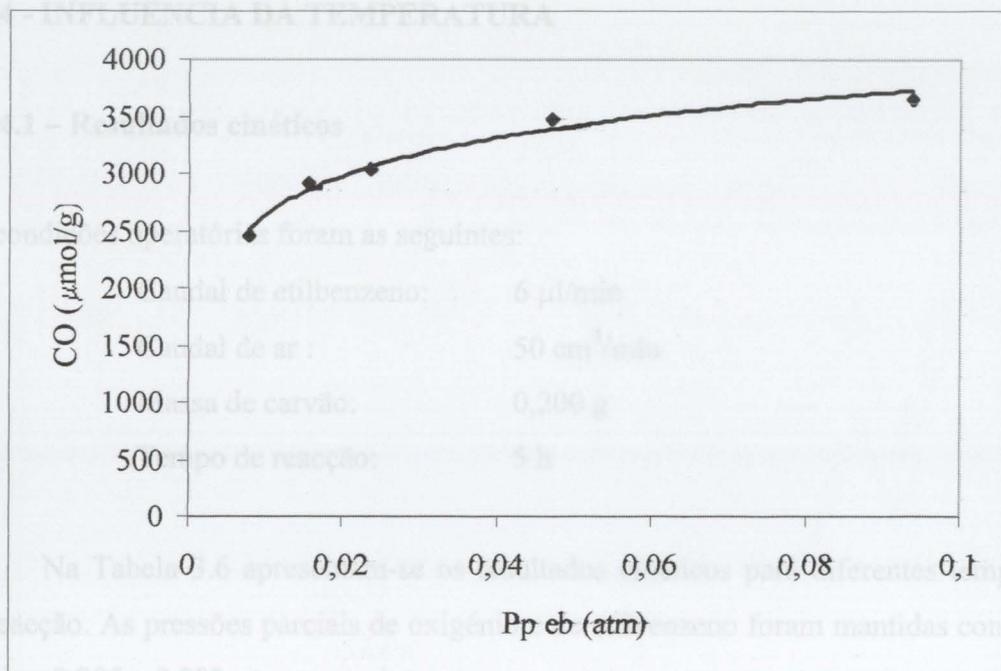


Figura 3.30 - Variação da quantidade de CO obtida por TPD em função da pressão parcial de etilbenzeno.

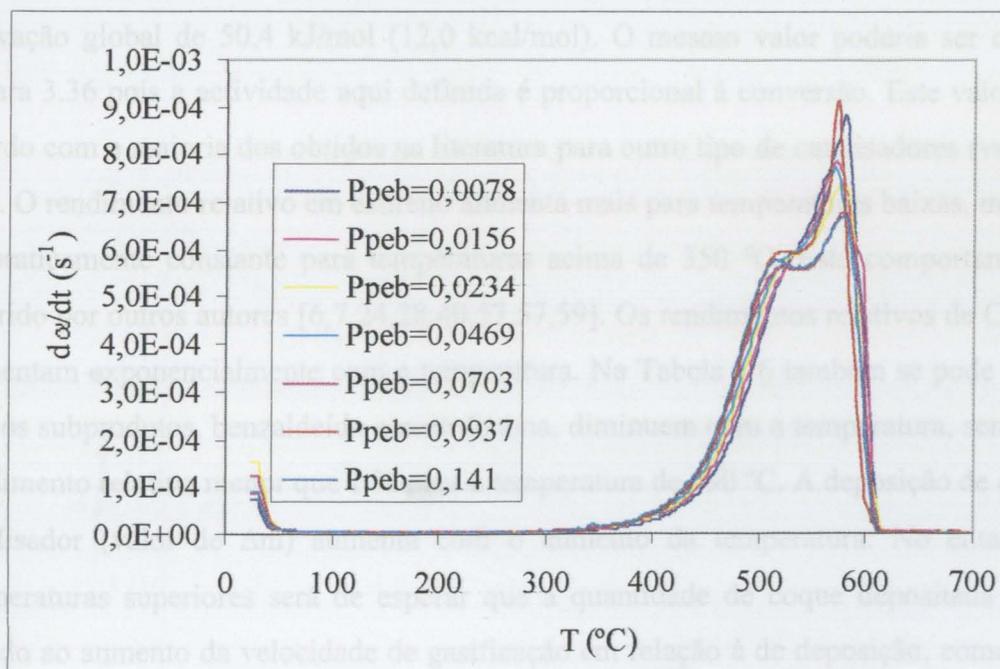


Figura 3.31 - Resultados de TG para a oxidação a temperatura programada para o carvão ROX após reação com diferentes pressões parciais de etilbenzeno em atm.

### 3.2.4 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

#### 3.2.4.1 – Resultados cinéticos

As condições operatórias foram as seguintes:

Caudal de etilbenzeno:	6 µl/min
Caudal de ar :	50 cm <sup>3</sup> /min
Massa de carvão:	0,200 g
Tempo de reacção:	5 h

Na Tabela 3.6 apresentam-se os resultados cinéticos para diferentes temperaturas de reacção. As pressões parciais de oxigénio e de etilbenzeno foram mantidas constantes e iguais a 0,205 e 0,023 atm respectivamente.

Nas Figuras 3.33, 3.34, 3.35 e 3.36 apresentam-se os resultados mais importantes em função da temperatura de reacção. Na figura 3.33, na qual se representou a conversão em função da temperatura num gráfico tipo Arrhenius, obteve-se um bom ajuste linear:  $\ln(X) = -6063,7 * 1/T + 13,173$  com  $r^2 = 0,9991$ . Assim podemos obter uma energia de activação global de 50,4 kJ/mol (12,0 kcal/mol). O mesmo valor poderia ser obtido da Figura 3.36 pois a actividade aqui definida é proporcional à conversão. Este valor está de acordo com a maioria dos obtidos na literatura para outro tipo de catalisadores (ver Tabela 1.2). O rendimento relativo em estireno aumenta mais para temperaturas baixas, mantendo-se praticamente constante para temperaturas acima de 350 °C. Este comportamento foi referido por outros autores [6,7,24,28,40,57,57,59]. Os rendimentos relativos de CO e CO<sub>2</sub> aumentam exponencialmente com a temperatura. Na Tabela 3.6 também se pode observar que os subprodutos, benzaldeído e acetofenona, diminuem com a temperatura, sendo o seu rendimento relativo menor que 1 % para a temperatura de 390 °C. A deposição de coque no catalisador (valor de  $\Delta m$ ) aumenta com o aumento da temperatura. No entanto para temperaturas superiores será de esperar que a quantidade de coque depositada diminua devido ao aumento da velocidade de gasificação em relação à de deposição, como se verá nos estudos de deposição de coque na termobalança na secção 2.3.6. Este comportamento foi verificado para os catalisadores ácidos [19].



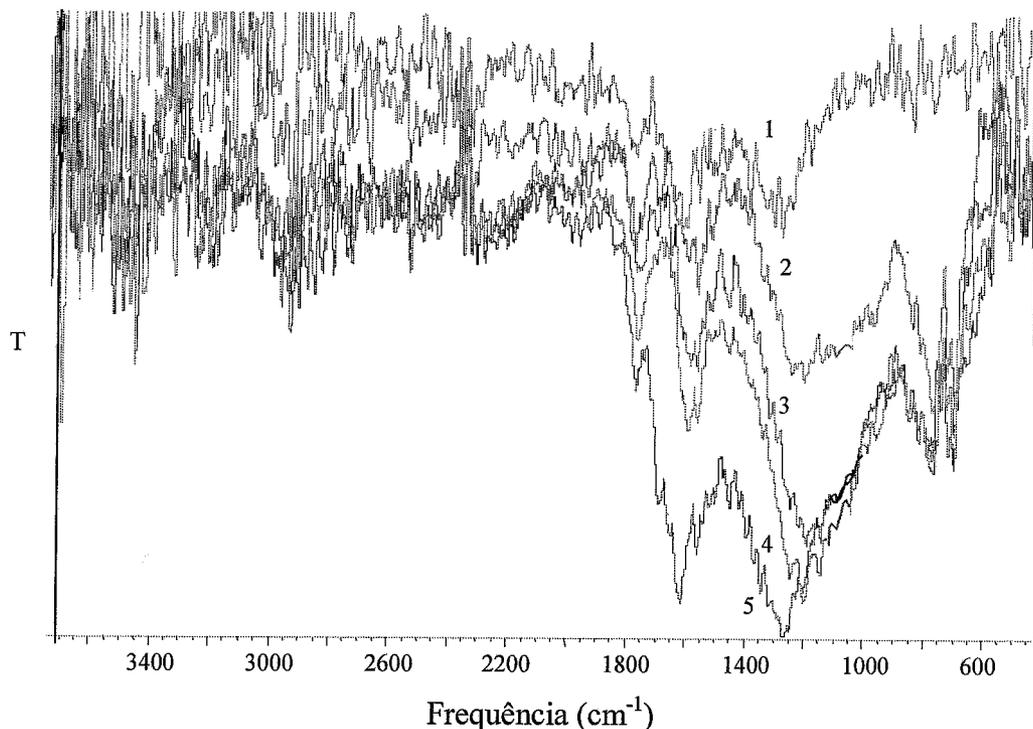


Figura 3.32 - Espectros de FTIR para o carvão ROX após reacção com diferentes pressões parciais de etilbenzeno. Pp eb = 1 - 0,0234; 2 - 0,0469; 3 - 0,0703; 4 - 0,0937; 5 - 0,141 atm.

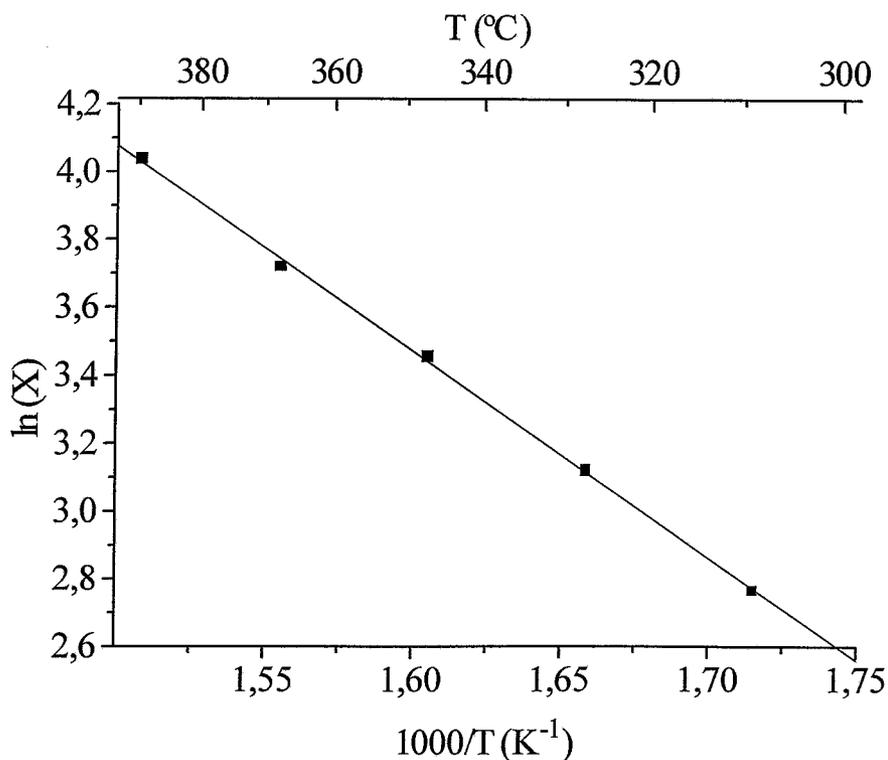


Figura 3.33 – Representação tipo Arrhenius da conversão em função da temperatura.

Tabela 3.6 - Resultados cinéticos para diferentes temperaturas.

T (°C)	X (%)	R <sub>st</sub> (%)	S <sub>st</sub> (%)	S <sub>CO2</sub> (%)	S <sub>CO</sub> (%)	S <sub>B</sub> (%)	S <sub>BA</sub> (%)	S <sub>AF</sub> (%)	a(μmol. g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Δm (%)
310	15,9	7,73	49,3	5,55	2,57	0,459	8,77	4,91	0,646	19,2
330	22,7	13,5	60,7	6,77	2,94	0,432	7,82	2,50	0,922	20,7
350	31,6	21,2	68,0	8,39	3,74	0,319	3,82	2,05	1,28	21,9
370	41,2	29,3	71,9	11,3	5,54	0,436	2,02	1,24	1,67	22,8
390	56,6	41,6	74,3	17,0	8,48	0,650	0,930	0,619	2,30	23,3

Convém realçar que, à primeira vista, parece um pouco estranho o facto do rendimento relativo em estireno aumentar com a temperatura. Era de esperar que o rendimento relativo do CO e CO<sub>2</sub> aumentassem, mas que esse aumento fosse à custa da diminuição do estireno. Mas aparentemente esse aumento dever-se-á à diminuição com a temperatura dos subprodutos como o benzaldeído, acetofenona, ácido benzóico (tem um peso semelhante ao benzaldeído, embora não tenha sido possível analisá-lo nestes ensaios). Os produtos não analisados, aos quais se chamará simplesmente coque, mas que incluem provavelmente compostos oxigenados de elevado peso molecular e alguns oligómeros de estireno, também diminuem com o aumento da temperatura.

Nas Figuras 3.37 e 3.38 apresentam-se os resultados obtidos para os diferentes ensaios a diferentes temperaturas, em função do tempo de reacção. Na Figura 3.37, observa-se que a conversão apresenta um comportamento semelhante para todos os ensaios, havendo um decréscimo acentuado até próximo dos 50 min, atingindo-se em seguida um estado quase estacionário, a patamares diferentes, correspondendo a valores crescentes da temperatura de reacção, valores crescentes da conversão.

Da análise da Figura 3.38, constata-se que o rendimento em estireno apresenta diferentes comportamentos com o decorrer da reacção conforme a temperatura, tal como tinha acontecido com a variação da pressão parcial de oxigénio. Para temperaturas até 350 °C, o rendimento em estireno decresce inicialmente, começando depois a aumentar ligeiramente. Para temperaturas superiores a 350 °C o rendimento em estireno apresenta uma variação crescente, partindo de valores baixos para um patamar a valores elevados.

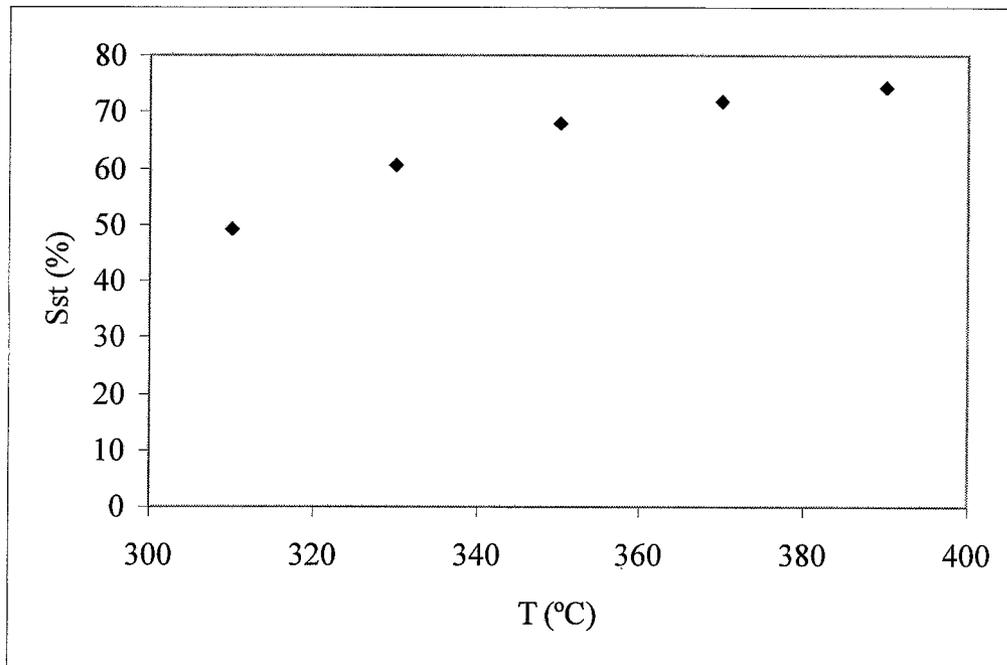


Figura 3.34 - Variação do rendimento relativo em estireno com temperatura.

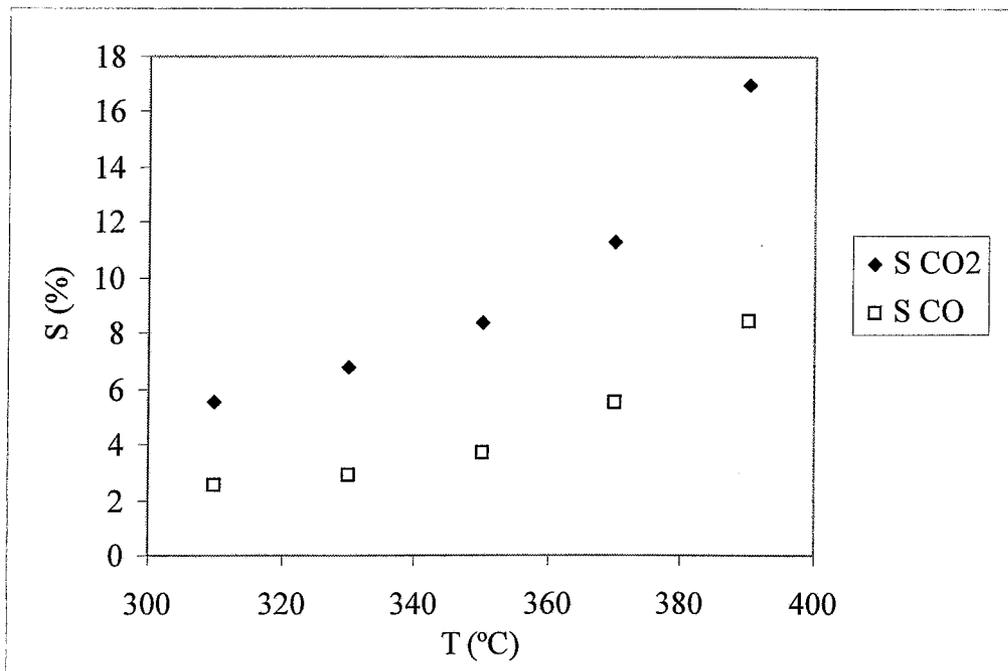


Figura 3.35 - Variação do rendimento relativo em CO<sub>2</sub> e em CO com temperatura.

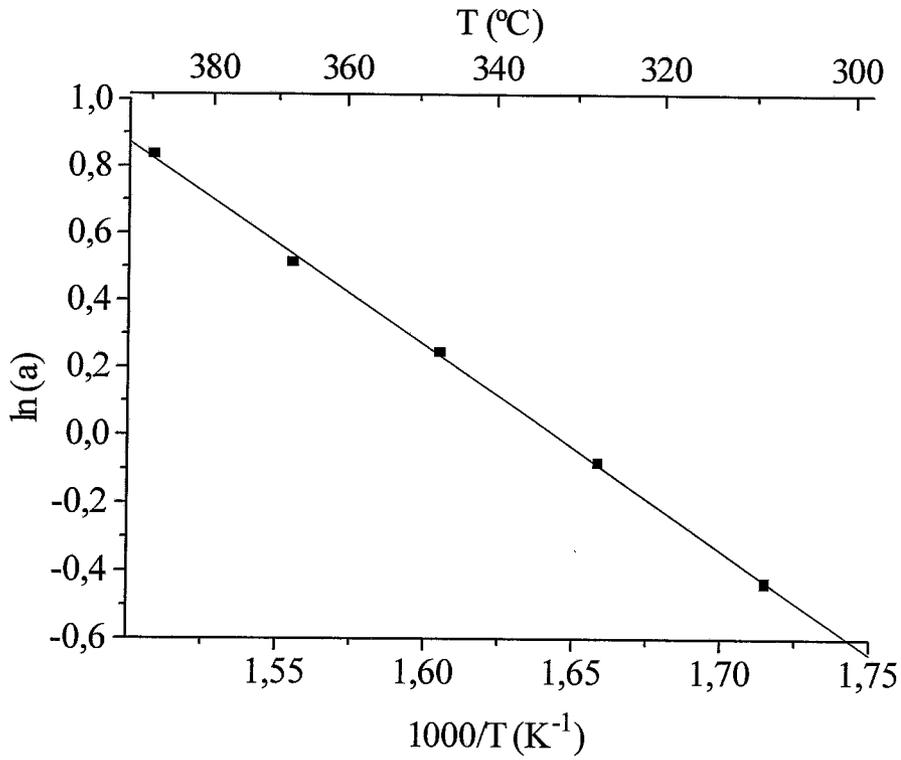


Figura 3.36 - Representação tipo Arrhenius da actividade em função da temperatura.

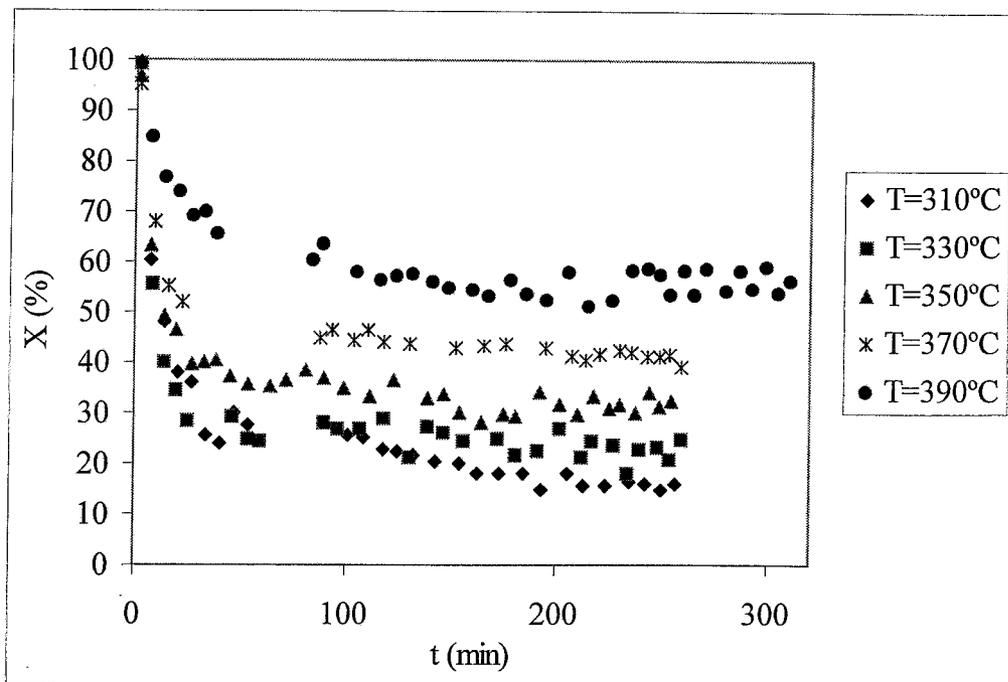


Figura 3.37 - Variação da conversão com o tempo de reacção, para diferentes temperaturas.

Este fenómeno pode ser justificado pelos mesmos factores que foram utilizados antes para explicar a variação com a pressão parcial de oxigénio. Para temperaturas de reacção mais baixas, a formação de coque será mais lenta, tendo-se por isso acesso a maior área de reacção, enquanto que para temperaturas mais altas a formação de coque será muito rápida bloqueando rapidamente parte da estrutura porosa. Contudo, como se verá à frente, com o aumento da temperatura de reacção vai-se obter um coque com maior quantidade de grupos superficiais, logo com maior quantidade de centros activos, o que a par com o efeito cinético também contribuirá para obter valores de rendimento crescentes com o aumento da temperatura de reacção.

#### 3.2.4.2 – Caracterização dos carvões obtidos após reacção

Também se verificou, para todas as temperaturas estudadas, a deposição de coque. Procedeu-se ao estudo do carvão ROX após os ensaios a diferentes temperaturas de reacção.

Nas Figuras 3.39 e 3.40 apresentam-se os espectros de TPD, observando-se um aumento das quantidades dessorvidas de CO e CO<sub>2</sub>, com o aumento da temperatura de reacção, indicando uma maior quantidade de grupos superficiais. Na Tabela 3.7 apresentam-se os valores obtidos pela integração das curvas de TPD.

Tabela 3.7 - Quantidades de CO e CO<sub>2</sub> para o carvão ROX após reacção com diferentes temperaturas.

T (°C)	CO (μmol/g)	CO <sub>2</sub> (μmol/g)
310	1885	504
330	2718	858
350	3032	925
370	3480	1027
390	4373	1355

Na Figura 3.41 representa-se a actividade normalizada pela quantidade de CO libertado por TPD, verificando-se que a actividade assim definida aumenta com a temperatura de reacção, mas de uma forma menos acentuada do que quando não

normalizada (comparar com a Figura 3.36). Fazendo um ajuste linear para os pontos representados obtém-se a seguinte relação  $\ln(a^*) = -4,0600 - 2316,5 * 1/T$  com  $r^2=0,928$ , de onde se pode tirar uma energia de activação global de 19,2 kJ/mol. Na Figura 3.42 apresenta-se a relação entre a quantidade de CO libertado por TPD e a temperatura de reacção.

Em seguida realizaram-se ensaios em TG de oxidação a temperatura programada. Na Figura 3.43 apresentam-se os resultados obtidos, constatando-se que com o aumento da temperatura da reacção um segundo pico, a temperaturas mais baixas, vai aumentando, sendo mesmo o pico dominante para a reacção a 390 °C, o que denota que com o aumento da temperatura da reacção teremos um material mais reactivo à oxidação.

Na Figura 3.44 apresentam-se os resultados de FTIR, podendo observar-se que as bandas características aumentam com a temperatura de reacção, indicando-nos que temperaturas de reacção mais altas originam materiais com maior quantidade de grupos superficiais, o que está de acordo com os resultados de TPD e TPO.

Fez-se ainda o estudo das características físicas, recorrendo às isotérmicas de adsorção a 77 K. Na Figura 3.45 e Tabela 3.8 apresentam-se os resultados obtidos. Para qualquer dos materiais, pode-se observar que houve uma grande diminuição da área específica relativamente ao material de partida, podendo-se dizer que para temperaturas mais altas de reacção a porosidade do carvão se encontra mais bloqueada.

Tabela 3.8 - Características texturais para o carvão ROX após reacção a diferentes temperaturas.

T (°C)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>me</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
310	215	91,8	0,055
350	151	106	0,020
390	137	101	0,018

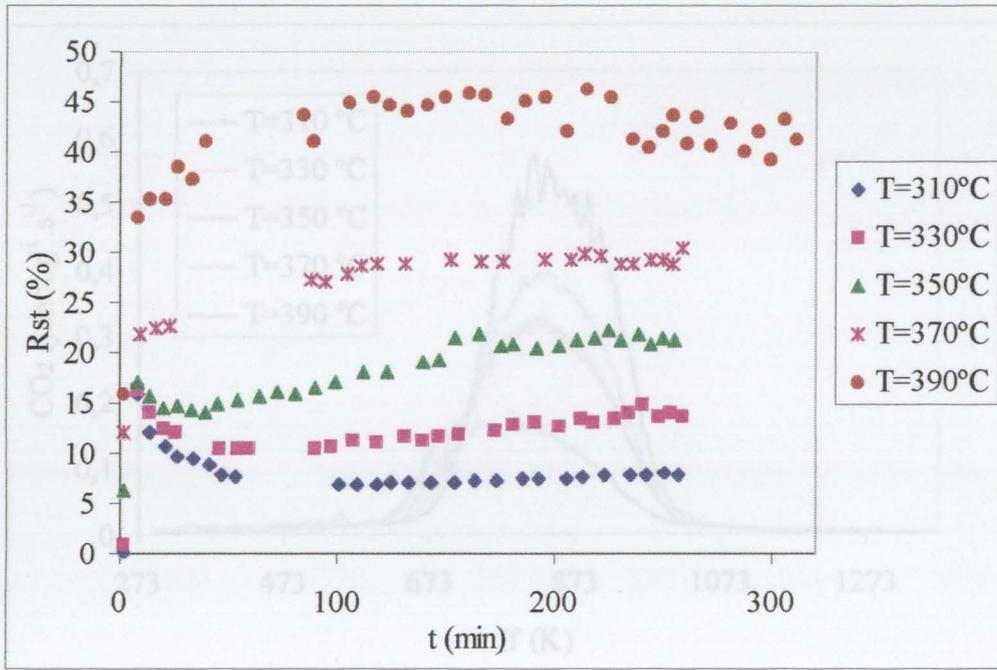


Figura 3.38 - Variação do rendimento em estireno com o tempo de reacção, para diferentes temperaturas.

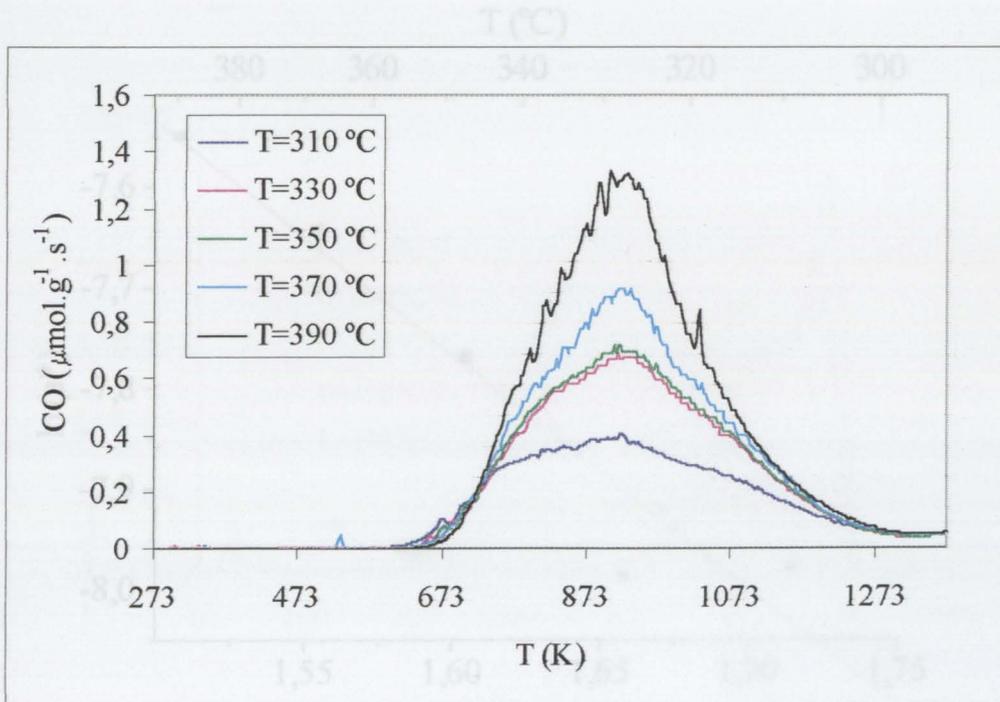


Figura 3.39 - Espectros de desorção de CO para o carvão ROX após reacção a diferentes temperaturas.

Figura 3.41 - Representação tipo Arrhenius da actividade normalizada pela quantidade de CO obtida por TPD em função da temperatura da reacção.

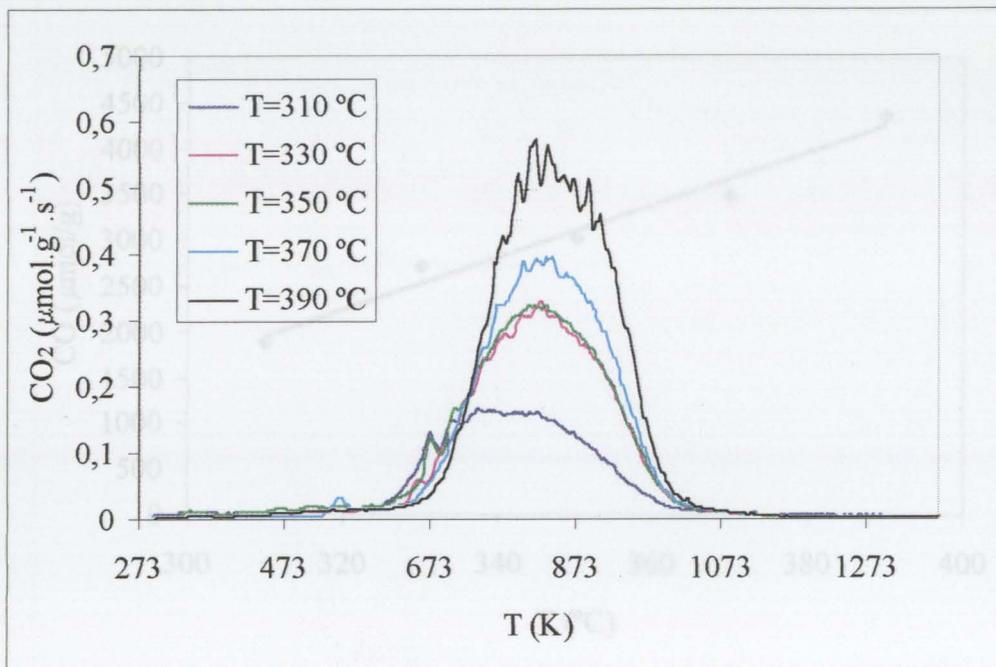


Figura 3.40 - Espectros de dessorção de CO<sub>2</sub> para o carvão ROX após reacção a diferentes temperaturas.

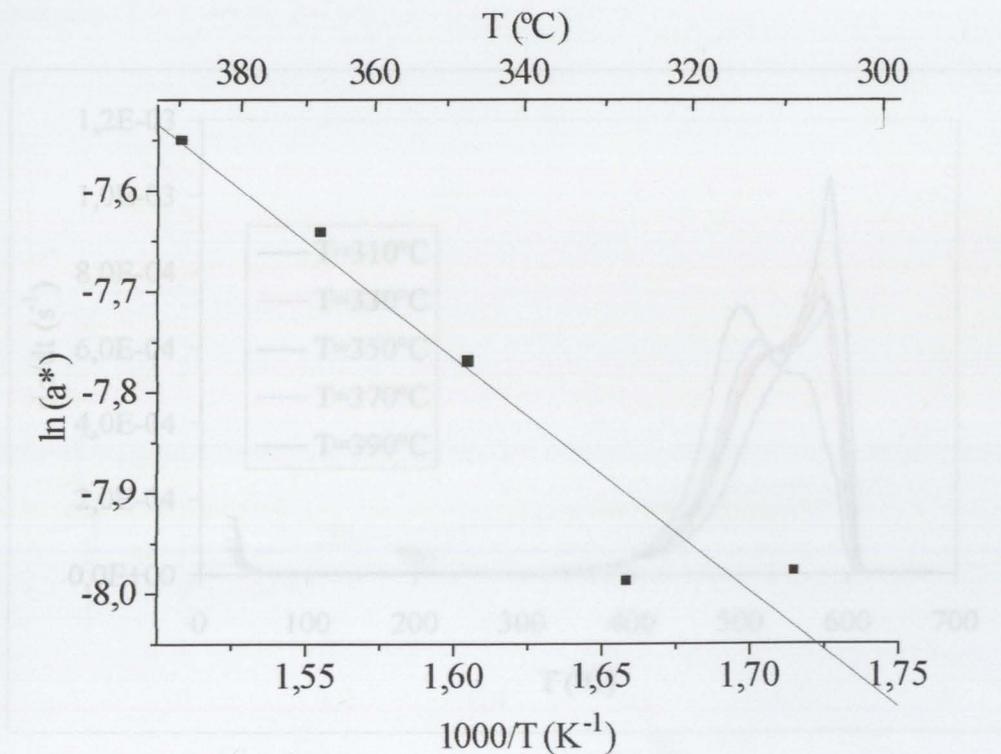


Figura 3.43 - Resultados de TG para a oxidação a temperatura programada para o carvão

Figura 3.41 - Representação tipo Arrhenius da actividade normalizada pela quantidade de CO obtida por TPD em função da temperatura da reacção.

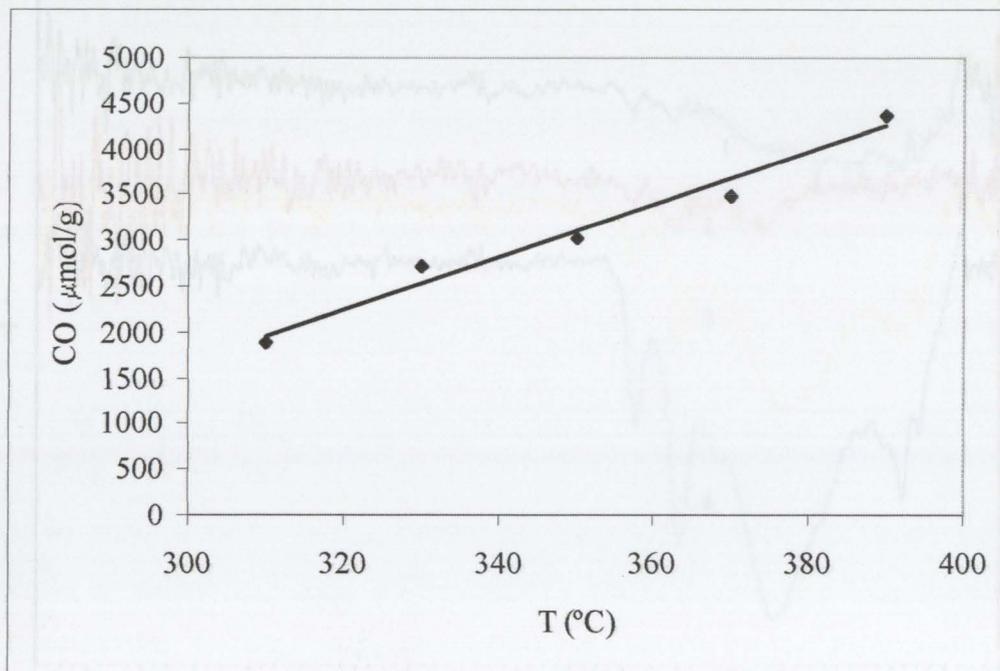


Figura 3.42 - Variação da quantidade de CO obtida por TPD em função da temperatura de reacção.

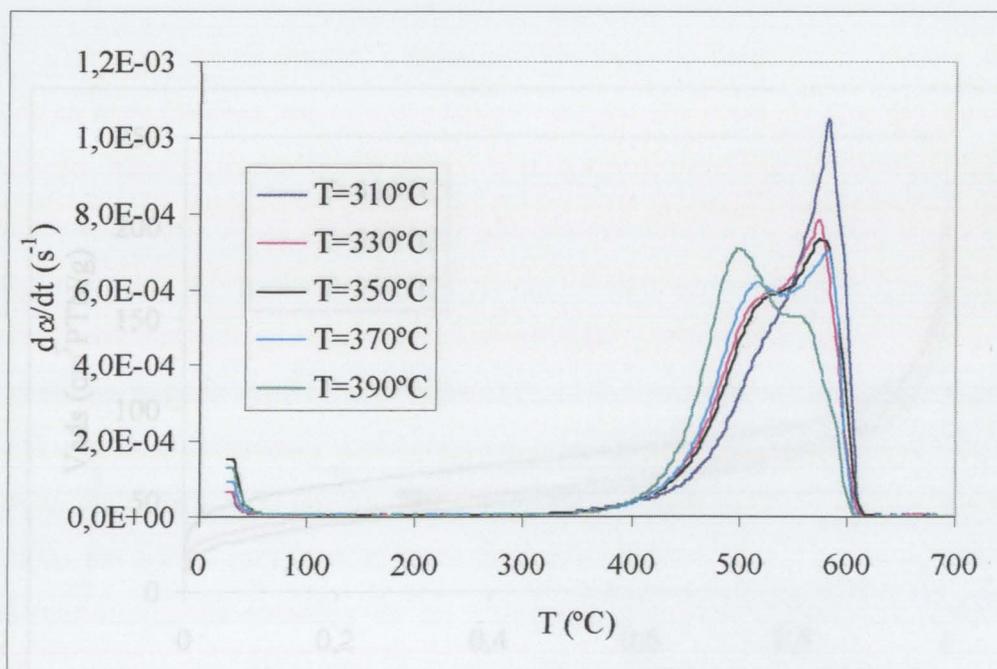


Figura 3.43 - Resultados de TG para a oxidação a temperatura programada para o carvão ROX após reacção a diferentes temperaturas.

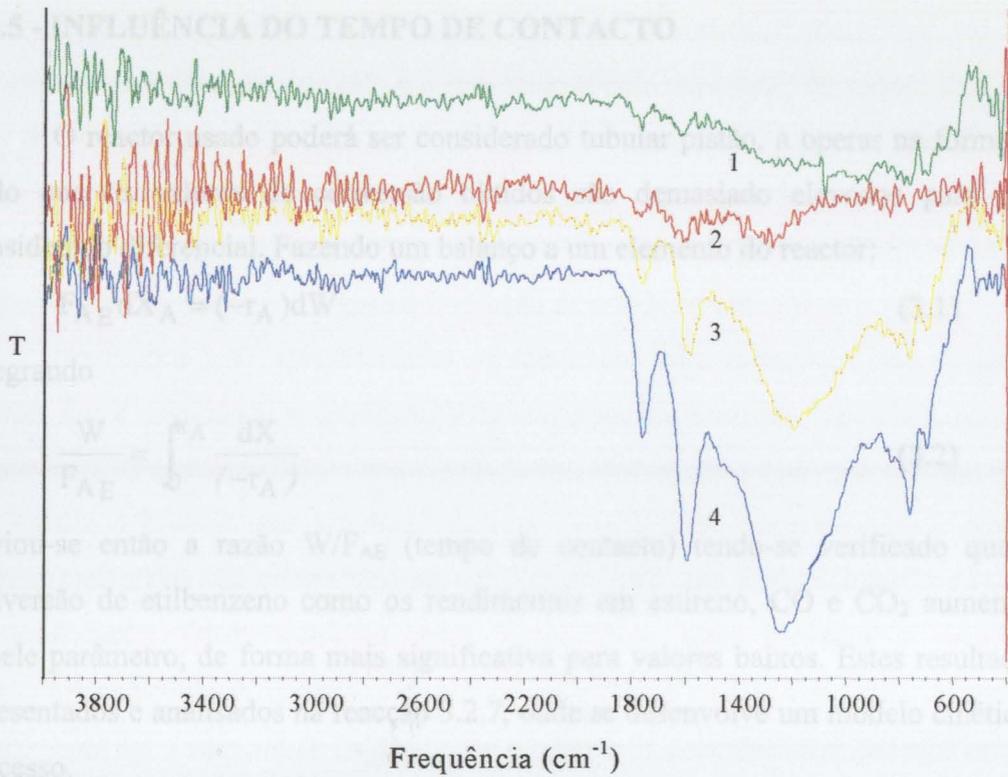


Figura 3.44 - Espectros de FTIR para o carvão ROX após reacção a diferentes temperaturas. T = 1 – 330; 2 – 350; 3 – 370; 4 - 390 °C.

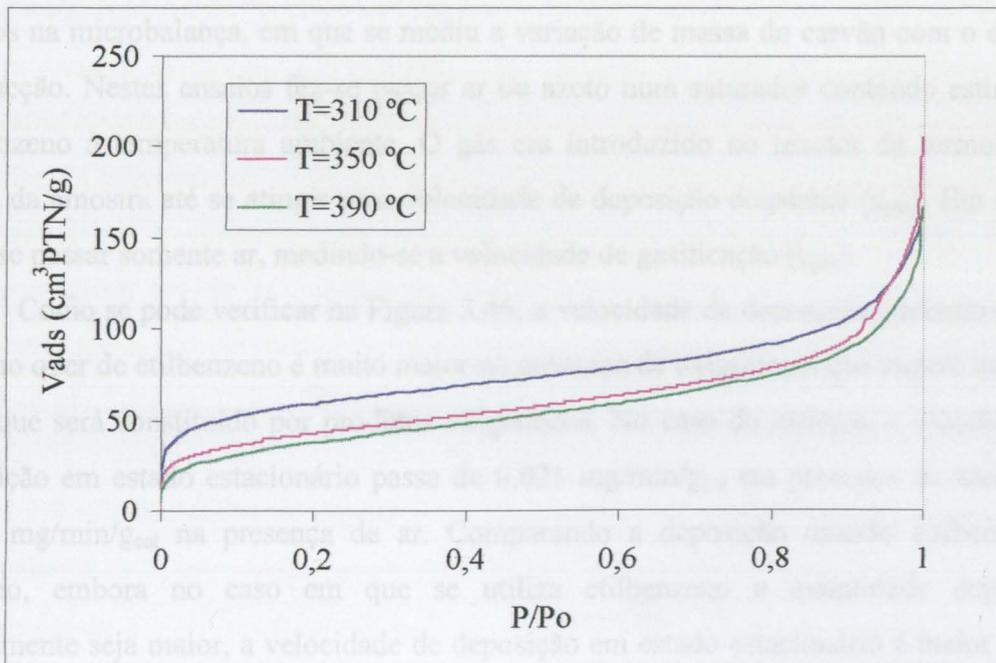


Figura 3.45 - Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K para o carvão ROX após reacção a diferentes temperaturas.

### 3.2.5 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTACTO

O reactor usado poderá ser considerado tubular pistão, a operar na forma integral, dado que os valores de conversão obtidos são demasiado elevados para poder ser considerado diferencial. Fazendo um balanço a um elemento do reactor:

$$F_{AE} dX_A = (-r_A) dW \quad (3.1)$$

integrando

$$\frac{W}{F_{AE}} = \int_0^{X_A} \frac{dX}{(-r_A)} \quad (3.2)$$

Variou-se então a razão  $W/F_{AE}$  (tempo de contacto) tendo-se verificado que tanto a conversão de etilbenzeno como os rendimentos em estireno, CO e CO<sub>2</sub> aumentam com aquele parâmetro, de forma mais significativa para valores baixos. Estes resultados serão apresentados e analisados na reacção 3.2.7, onde se desenvolve um modelo cinético para o processo.

### 3.2.6 - ENSAIOS DE DEPOSIÇÃO NA MICROBALANÇA

Com o intuito de estudar a deposição de coque no decorrer da reacção, fizeram-se ensaios na microbalança, em que se mediu a variação de massa do carvão com o decorrer da reacção. Nestes ensaios fez-se passar ar ou azoto num saturador contendo estireno ou etilbenzeno à temperatura ambiente. O gás era introduzido no reactor da termobalança acima da amostra até se atingir uma velocidade de deposição constante ( $r_{obs}$ ). Em seguida fazia-se passar somente ar, medindo-se a velocidade de gasificação ( $r_{gas}$ ).

Como se pode verificar na Figura 3.46, a velocidade de deposição partindo quer de estireno quer de etilbenzeno é muito maior na presença de oxigénio, o que sugere que parte do coque será constituído por produtos oxigenados. No caso do estireno a velocidade de deposição em estado estacionário passa de 0,021 mg/min/g<sub>cat</sub> em presença de azoto para 0,098 mg/min/g<sub>cat</sub> na presença de ar. Comparando a deposição usando etilbenzeno e estireno, embora no caso em que se utiliza etilbenzeno a quantidade depositada inicialmente seja maior, a velocidade de deposição em estado estacionário é maior quanto se utiliza estireno. Assim, a grande diferença observada quando se usa etilbenzeno com N<sub>2</sub> ou ar leva a concluir que a maior parte do coque resulta do estireno, pois a razoável velocidade de deposição no caso do etilbenzeno em ar justifica-se pelo facto de, como se

sabe, na presença de oxigénio se produzir estireno. Nos ensaios posteriores vai-se utilizar estireno, pois assume-se que este é o responsável pela deposição de coque. Esta afirmação está de acordo com os resultados de Emig e Hofmann [23] e de Vrieland [25], para os quais o estireno era o principal responsável pela deposição de coque em catalisadores ácidos. Convém no entanto referir que para Alkhazov et al. [32] o etilbenzeno e o estireno tinham a mesma reactividade para a formação de coque na alumina.

Na Figura 3.47 apresentam-se os resultados para diferentes temperaturas. Se se admitir que a velocidade de gasificação do coque ocorre à mesma velocidade na presença e na ausência de estireno então a velocidade real de deposição é dada por:  $r_D = r_{obs} + r_{gas}$  [25]. Da Tabela 3.9 vê-se que a velocidade real de deposição aumenta com a temperatura, embora este efeito seja contrariado na velocidade observada devido ao efeito da velocidade de gasificação. Observa-se que para temperaturas mais elevadas a velocidade de gasificação aumenta mais rapidamente que a velocidade real de deposição. Aumentou-se a temperatura até a velocidade de deposição igualar a de gasificação, o que equivaleria a não haver aumento de massa do carvão. A temperatura para a qual, nestas condições experimentais, se observou este efeito foi de 430 °C. Estes resultados seriam interessantes para a reacção de DOE do etilbenzeno, pois estaríamos a trabalhar numa zona em que não haveria deposição de coque. Procedeu-se então ao estudo da reacção em torno dessa temperatura, mas o que se observou foi que esta era uma zona muito instável, em que a reacção entrava facilmente em runaway. Isto deve-se ao facto de o equilíbrio entre a velocidade de deposição e de gasificação poder ser drasticamente alterado por pequenas variações da temperatura, visto que a velocidade de gasificação é muito mais sensível à temperatura que a velocidade de deposição. Na prática observou-se que apesar de se conseguir operar em estado pseudo-estacionário durante alguns minutos, chegava-se a uma altura em que a temperatura e a velocidade de gasificação aumentavam rapidamente, acabando por queimar todo o carvão activado.

Tabela 3.9 - Velocidades de deposição e gasificação em estado estacionário obtidas na microbalança.

Temperatura	$r_{obs}$ (mg/min.g <sub>cat</sub> )	$r_{gas}$ (mg/min.g <sub>cat</sub> )	$r_D$ (mg/min.g <sub>cat</sub> )
300	0,0327±0,0017	0,0216±0,0013	0,0543±0,0030
350	0,0983±0,0023	0,0819±0,0029	0,1797±0,0052
400	0,0698±0,0031	0,7014±0,029	0,7717±0,0321

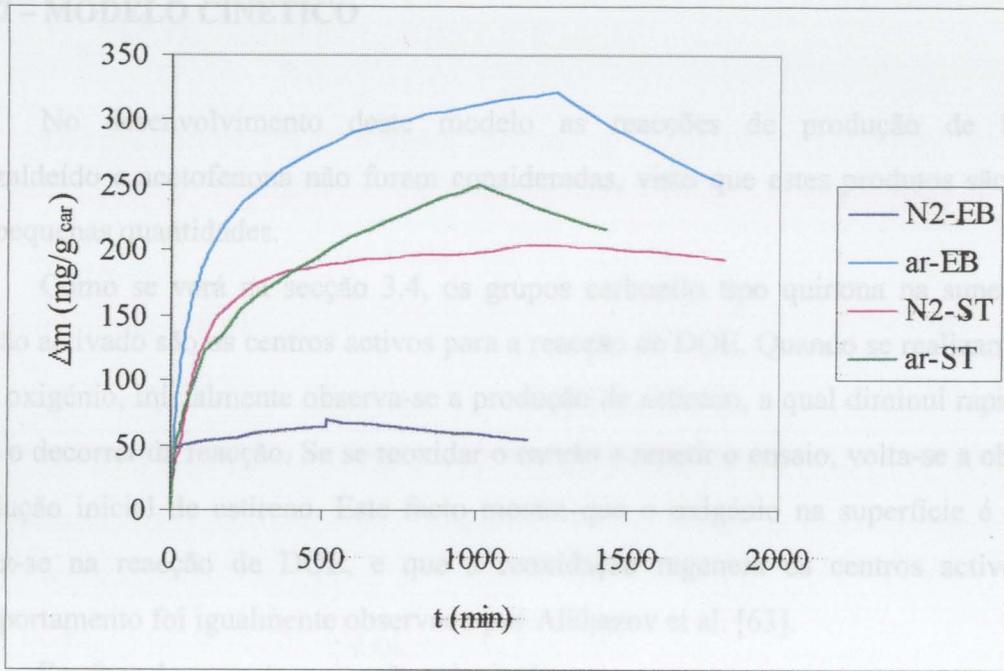


Figura 3.46 - Deposição e posterior gasificação do carvão ROX com diferentes condições experimentais.

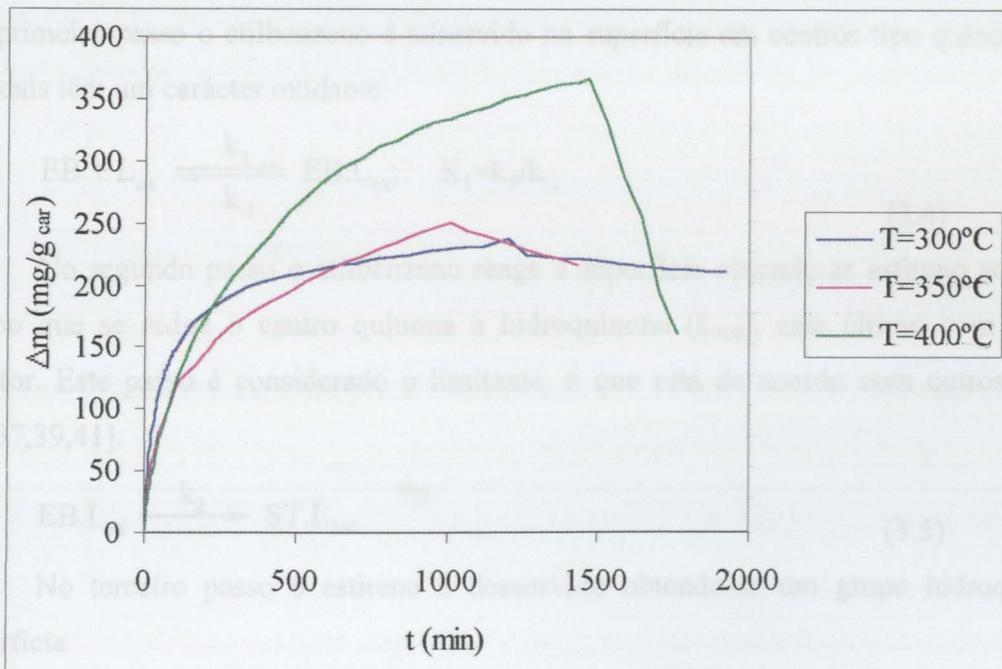


Figura 3.47 - Deposição de estireno e posterior gasificação do carvão ROX a diferentes temperaturas.

### 3.2.7 – MODELO CINÉTICO

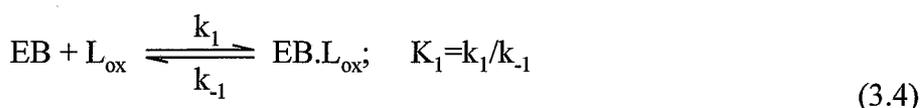
No desenvolvimento deste modelo as reacções de produção de benzeno, benzaldeído e acetofenona não foram consideradas, visto que estes produtos são obtidos em pequenas quantidades.

Como se verá na secção 3.4, os grupos carbonilo tipo quinona na superfície do carvão activado são os centros activos para a reacção de DOE. Quando se realizam ensaios sem oxigénio, inicialmente observa-se a produção de estireno, a qual diminui rapidamente com o decorrer da reacção. Se se reoxidar o carvão e repetir o ensaio, volta-se a observar a produção inicial de estireno. Este facto mostra que o oxigénio na superfície é activo e reduz-se na reacção de DOE, e que a reoxidação regenera os centros activos. Este comportamento foi igualmente observado por Alkhazov et al. [63].

Em face do exposto a reacção principal



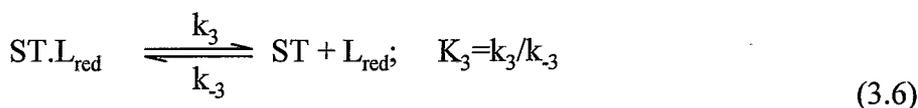
pode ser descrita segundo um mecanismo redox, envolvendo os grupos quinona/hidroquinona na superfície do carvão activado. Este mecanismo é semelhante ao proposto por Schraut et al [39], cujo esquema de reacção está representado na Figura 1.3. No primeiro passo o etilbenzeno é adsorvido na superfície em centros tipo quinona ( $L_{\text{ox}}$ ), os quais têm um carácter oxidante:



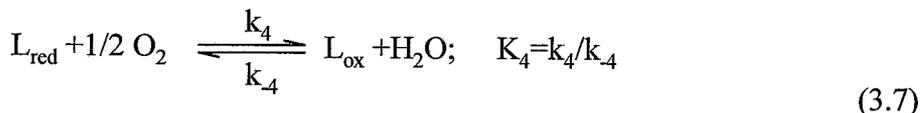
No segundo passo o etilbenzeno reage à superfície obtendo-se estireno ao mesmo tempo que se reduz o centro quinona a hidroquinona ( $L_{\text{red}}$ ), este último com carácter redutor. Este passo é considerado o limitante, o que está de acordo com outros autores [26,37,39,41].



No terceiro passo o estireno é dessorvido obtendo-se um grupo hidroquinona à superfície



No quarto passo a superfície é reoxidada pelo oxigénio na fase gasosa, voltando-se a obter um grupo quinona e formando-se uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$



Das reacções (3.4) a (3.7) podem-se formular as seguintes equações de velocidade

$$r_1 = k_1 C_{EB} \theta_{ox} - k_{-1} \theta_{EB} \quad (3.8)$$

$$r_2 = k_2 \theta_{EB} \quad (3.9)$$

$$r_3 = k_3 \theta_{ST} - k_{-3} C_{ST} \theta_{\text{red}} \quad (3.10)$$

$$r_4 = k_4 \theta_{\text{red}} \sqrt{C_{O_2}} - k_{-4} C_{H_2O} \theta_{ox} \quad (3.11)$$

Sendo a reacção (3.5) a limitante, admitindo que as reacções (3.4), (3.6) e (3.7) estão próximas do equilíbrio, e que o número de centros activos se mantém constante:

$$\theta_{ox} + \theta_{EB} + \theta_{ST} + \theta_{\text{red}} = 1 \quad (3.12)$$

pode-se obter a lei de velocidade da reacção principal:

$$r_2 = \frac{k_2 K_1 C_{EB} \sqrt{C_{O_2}}}{\sqrt{C_{O_2}} + K_1 C_{EB} \sqrt{C_{O_2}} + C_{H_2O}/K_4 + C_{H_2O} C_{ST}/K_3 K_4} \quad (3.13)$$

Segundo Alkhozov [32], os produtos secundários da oxidação (CO e CO<sub>2</sub>) resultam da gasificação do coque que se forma por uma série de reacções consecutivas dos hidrocarbonetos presentes. Em estado estacionário assume-se que a velocidade de formação de coque é igual à velocidade de gasificação. Sendo assim, a formação de CO e CO<sub>2</sub> pode ser descrita como resultado das reacções entre o etilbenzeno ou o estireno e o O<sub>2</sub>:



Para estas reacções foram admitidas equações de velocidade segundo leis de potência (1ª ordem relativamente a cada um dos reagentes), visto que não se conhece o mecanismo envolvido, que será certamente complexo, mas sendo os rendimentos em CO e CO<sub>2</sub> baixos, o erro cometido não será grande.

$$r_5 = k_5 C_{EB} C_{O_2} \quad (3.18)$$

$$r_6 = k_6 C_{EB} C_{O_2} \quad (3.19)$$

$$r_7 = k_7 C_{ST} C_{O_2} \quad (3.20)$$

$$r_8 = k_8 C_{ST} C_{O_2} \quad (3.21)$$

Teve-se ainda em consideração os produtos não detectados nos ensaios cinéticos a que para simplificar se vai chamar apenas "coque" que foi obtido por diferença. Este será constituído por produtos de elevado peso molecular não detectados nas análises de cromatografia gasosa, incluindo alguns oligómeros do estireno [47]. Assim, assumindo que estes produtos são produzidos a partir do etilbenzeno que reage à superfície originando em passos consecutivos produtos de elevado peso molecular, e dado o desconhecimento dos mecanismos envolvidos e produtos formados, a reacção será representada simplificadamente por



Nos ensaios realizados observou-se que o "coque" diminuía com o aumento da temperatura. Não se podendo aplicar uma equação de velocidade segundo uma lei de potência, assumiu-se grosseiramente que a reacção se dava em dois passos, envolvendo a adsorção do etilbenzeno, e que a reacção à superfície a dar o "coque" era o passo limitante. Assim a equação de velocidade para a produção de "coque" é:

$$r_9 = \frac{k_9 K_{10} C_{EB}}{1 + K_{10} C_{EB}} \quad (3.23)$$

Esta equação não pretende ser mais do que uma relação empírica capaz de descrever a formação de "coque", já que não há nenhuma evidência quanto ao mecanismo.

Admite-se que o escoamento no reactor é do tipo pistão e que ele opera na forma integral, visto que os valores de conversão obtidos são demasiado elevados para o reactor poder ser considerado diferencial.

Constata-se que a reacção (3.16) é linearmente dependente das reacções (3.3) e (3.14) e, por outro lado, o mesmo se passa com a reacção (3.17) relativamente a (3.3) e (3.15). Segundo Villermaux [128], num conjunto de S constituintes "ligados" por R reacções independentes ( $R < S$ ) podem-se escolher R constituintes principais e explicar a evolução dos outros ( $S - R$ ) constituintes em função dos R principais. Escolheram-se as equações (3.3), (3.14), (3.15) e (3.22) todas independentes, com equações de velocidade  $r_2$ ,  $r_5$ ,  $r_6$  e  $r_9$  respectivamente. Usando uma nomenclatura semelhante à de Fogler [129], o avanço para cada uma das reacções é definido como

$$X_i = \frac{F_{ji} - F_{je}}{v_{ij} F_{Ae}} \quad (3.24)$$

onde  $X_i$  é o avanço da reacção  $i$ ,  $F_{je}$  é o débito molar do componente  $j$  nas condições de entrada,  $F_{Ae}$  o débito molar do reagente limitante ( $A=EB$ ) nas condições de entrada e  $\nu_{ij}$  é o coeficiente estequiométrico do componente  $j$  na reacção  $i$ . Assim o débito molar do componente  $j$  para um determinado tempo de contacto é

$$F_j = F_{je} + F_{Ae} \sum_{i=1}^n \nu_{ij} X_i \quad (3.25)$$

onde  $n$  é o número de reacções. A velocidade de formação do componente  $j$  ( $r_j$ ) é dada por

$$r_j = \sum_{i=1}^n \nu_{ij} r_i \quad (3.26)$$

onde  $r_i$  é a velocidade da reacção  $i$ . A concentração do componente  $j$  para  $n$  reacções independentes na fase gasosa com  $m$  componentes é dada por

$$C_j = \frac{C_{Ae} (\Theta_j + \sum_{i=1}^n \nu_{ij} X_i)}{1 + \sum_{i=1}^n \varepsilon_i X_i} \left( \frac{P_{Te}}{P_e T} \right) \quad (3.27)$$

onde  $\Theta_j$  é a razão à entrada do reactor entre os débitos molares do componente  $j$  e do componente  $A$ , e  $\varepsilon_i$  é definido como

$$\varepsilon_i = y_{Ae} \sum_{j=1}^m \nu_{ij} \quad (3.28)$$

A tabela estequiométrica pode ser representada da seguinte forma:

Componente	Entrada	Variação	Saída
EB	$F_{EBe}$	$-F_{EBe}(X_2 + X_5 + X_6 + X_9)$	$F_{EBe}(1 - X_2 - X_5 - X_6 - X_9)$
ST	-	$F_{EBe}(X_2)$	$F_{EBe}(X_2)$
O <sub>2</sub>	$\theta_{O_2} F_{EBe}$	$-F_{EBe}(0,5X_2 + 6,5X_5 + 10,5X_6)$	$F_{EBe}(\theta_{O_2} - 0,5X_2 - 6,5X_5 - 10,5X_6)$
H <sub>2</sub> O	-	$F_{EBe}(X_2 + 5X_5 + 5X_6)$	$F_{EBe}(X_2 + 5X_5 + 5X_6)$
CO <sub>2</sub>	-	$F_{EBe}(8X_6)$	$F_{EBe}(8X_6)$
CO	-	$F_{EBe}(8X_5)$	$F_{EBe}(8X_5)$
N <sub>2</sub>	$\theta_{N_2} F_{EBe}$	-	$\theta_{N_2} F_{EBe}$
Coque		$F_{EBe}(X_9)$	$F_{EBe}(X_9)$

Combinando balanços molares, leis de velocidade e relações estequiométricas, chegou-se ao seguinte sistema de equações diferenciais:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_2}{d(W/F_{EBc})} = \frac{k_2 K_1 C_{EB} \sqrt{C_{O_2}}}{\sqrt{C_{O_2}} + K_1 C_{EB} \sqrt{C_{O_2}} + C_{H_2O}/K_4 + C_{H_2O} C_{ST}/K_3 K_4} \\ \frac{dX_5}{d(W/F_{EBc})} = k_5 C_{EB} C_{O_2} \\ \frac{dX_6}{d(W/F_{EBc})} = k_6 C_{EB} C_{O_2} \\ \frac{dX_9}{d(W/F_{EBc})} = \frac{k_9 K_{10} C_{EB}}{1 + K_{10} C_{EB}} \end{array} \right. \quad (3.29)$$

onde as concentrações são funções de  $X_i$ , segundo a equação (3.27), tendo-se admitido que não havia variação de pressão e de temperatura entre a entrada e a saída do reactor.

Para obter os valores das constantes que melhor descrevem os valores obtidos experimentalmente usou-se o programa Matlab. A rotina de optimização usada baseia-se no método simplex de Nelder-Mead. Para resolver o sistema de equações diferenciais usou-se o método de Runge-Kutta de 2ª e de 3ª ordem encaixados.

O método de cálculo pode ser explicado simplifadamente da seguinte forma: começava-se por introduzir uma primeira estimativa dos valores dos parâmetros cinéticos para uma determinada temperatura. Em seguida, chamava-se a subrotina de optimização. Dentro desta, liam-se os ficheiros contendo os dados experimentais para essa temperatura, e integrava-se o sistema de equações diferenciais entre zero e o valor de  $W/F_{EBc}$  correspondente a cada ponto experimental. O valor da conversão obtida para cada  $W/F_{EBc}$  final era guardado para ser comparado com o valor experimental. A função a minimizar era o somatório dos quadrados dos resíduos entre os valores das conversões calculadas e as experimentais [130].

Antes de iniciar o processo de optimização fizeram-se algumas simulações partindo dos valores dos parâmetros cinéticos obtidos por Schraut et al. [39]. Com estas simulações conseguiu-se estudar a sensibilidade do sistema às diferentes variações dos valores dos parâmetros cinéticos, obtendo-se a primeira estimativa destes para o processo de optimização.

Usando os valores experimentais da variação da conversão em função de  $W/F_{EBc}$ , obtiveram-se os valores dos parâmetros cinéticos para cada uma das temperaturas ensaiadas. Na Tabela 3.10 apresentam-se os valores obtidos.

Tabela 3.10 – Valores dos parâmetros cinéticos obtidos para diferentes temperaturas

T (°C)	K <sub>1</sub> m <sup>3</sup> /kmol	k <sub>2</sub> kmol/kg <sub>cat</sub> .h	K <sub>3</sub> kmol/m <sup>3</sup>	K <sub>4</sub> (kmol/m <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>	k <sub>5</sub>	k <sub>6</sub>	k <sub>9</sub> kmol/kg <sub>cat</sub> .h	K <sub>10</sub> m <sup>3</sup> /kmol
					m <sup>6</sup> /kg <sub>cat</sub> .kmol.h			
330	399	0,0236	3,01e-12	1,53e4	52,2	125	9,43e-4	1,78e3
350	163	0,136	5,17e-12	1,05e4	114	248	0,00220	1,37e3
370	130	0,145	7,41e-11	5,40e3	259	537	0,00570	406
390	53,8	0,746	1,77e-10	2,73e3	714	1,45e3	0,0202	24,3

A dependência da temperatura nas constantes de velocidade, bem como nas constantes de equilíbrio é assumida como:

$$k_j = k_{0j} \exp(-E_j/RT), \quad j=2, 5, 6, 9 \quad (3.30)$$

$$K_4 = K_{04} \exp(-\Delta G_4^0/RT) \quad (3.31)$$

$$K_j = K_{0j} \exp(-\Delta H_{ads,j}^0/RT), \quad j=1, 3, 10 \quad (3.32)$$

Assim, representando graficamente ln(k) em função de 1/T deve-se obter uma linha recta, de onde se podem calcular o factor pré-exponencial a partir da ordenada na origem, e a energia de activação a partir do declive. Na Figura 3.48 e na Tabela 3.11 apresentam-se os resultados obtidos. O erro apresentado é o erro padrão, calculado a partir de  $\sqrt{c_{ii}\chi^2}$ , onde c<sub>ii</sub> é o elemento da diagonal da matriz variância-covariância.

Tabela 3.11 Valores dos parâmetros cinéticos obtidos a partir dos ajustes lineares apresentadas na Figura 3.48

K <sub>01</sub> =3,72.10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> /kmol	ΔH <sub>ad,1</sub> <sup>0</sup> = -104±16 kJ/mol
k <sub>02</sub> =2,84.10 <sup>13</sup> kmol/kg <sub>cat</sub> .h	E <sub>2</sub> =173±38 kJ/mol
K <sub>03</sub> =5,37.10 <sup>9</sup> kmol/m <sup>3</sup>	ΔH <sub>des,3</sub> <sup>0</sup> = 247±48 kJ/mol
K <sub>04</sub> =7,30.10 <sup>-5</sup> (kmol/m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	ΔG <sub>4</sub> <sup>0</sup> = -96,6±10 kJ/mol
k <sub>05</sub> =1,36.10 <sup>14</sup> m <sup>6</sup> /kg <sub>cat</sub> .kmol.h	E <sub>5</sub> =144±9 kJ/mol
k <sub>06</sub> =5,35.10 <sup>13</sup> m <sup>6</sup> /kg <sub>cat</sub> .kmol.h	E <sub>6</sub> =135±11 kJ/mol
k <sub>09</sub> =3,01.10 <sup>11</sup> kmol/kg <sub>cat</sub> .h	E <sub>9</sub> =168±15 kJ/mol
K <sub>010</sub> =2,31.10 <sup>-19</sup> m <sup>3</sup> /kmol	ΔH <sub>ad,10</sub> <sup>0</sup> = -255±54 kJ/mol

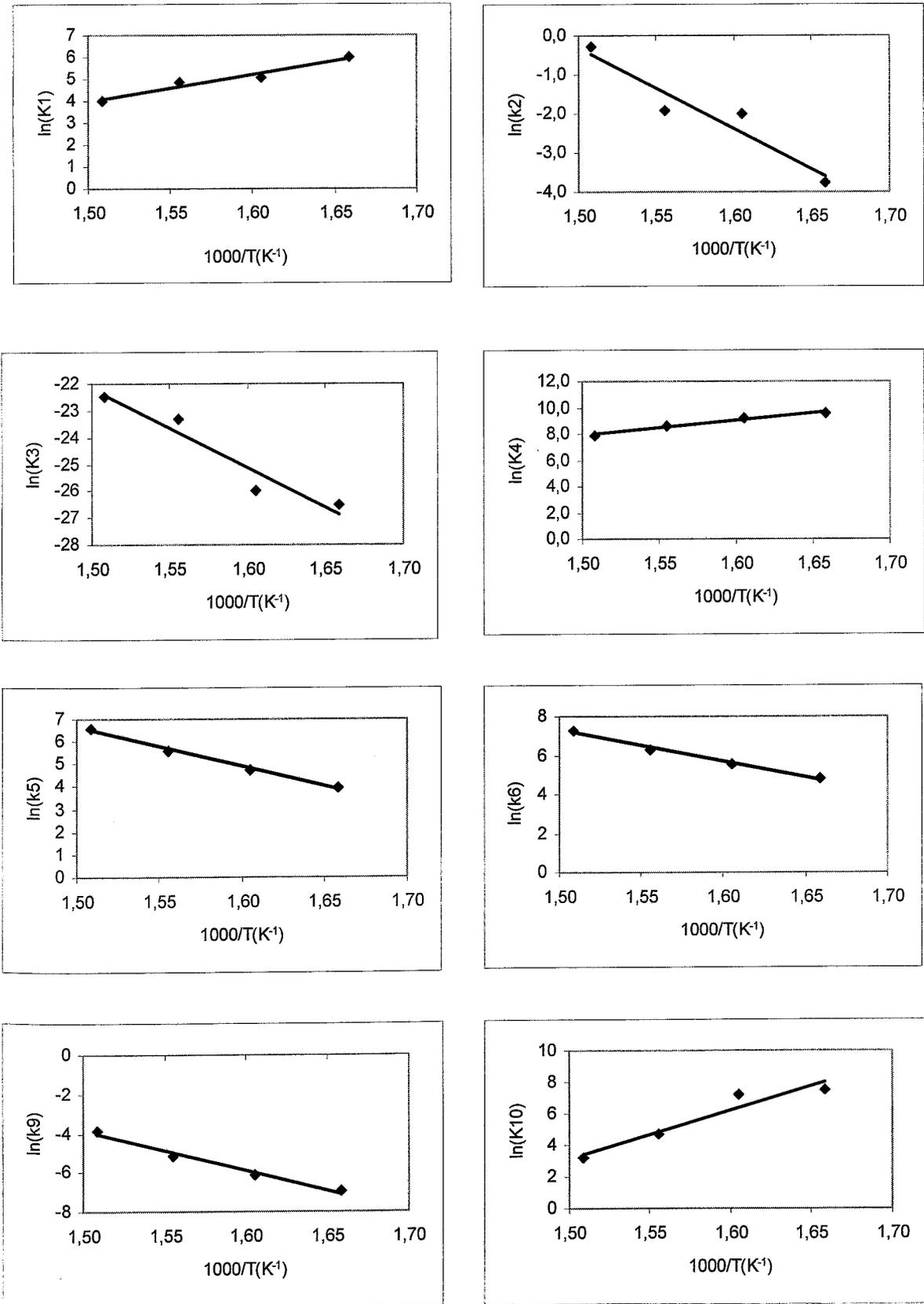


Figura 3.48 - Representação gráfica do logaritmo das constantes de velocidade e de equilíbrio em função de 1/T.

Como era de esperar, os valores da energia de adsorção ( $\Delta H_{ad,1}^0, \Delta H_{ad,10}^0$ ) e da variação da energia livre de Gibbs para a reacção 4 ( $\Delta G_4^0$ ) são negativos, enquanto que os valores da energia de dessorção ( $\Delta H_{des,3}^0$ ) e das energias de activação associadas às constantes de velocidade ( $k_2, k_5, k_6$  e  $k_9$ ) são positivos.

O valor obtido para a energia de activação da reacção principal foi de 173 kJ/mol que é muito parecido com o valor de 180 kJ/mol obtido por Schraut et al [39] para a reacção de DOE em fosfato de zircónio, trabalhando numa gama de temperaturas mais elevada. Estes mesmos autores obtiveram valores de energias de activação para as reacções de formação de CO e CO<sub>2</sub> à volta dos 150 kJ/mol, valores aproximados aos obtidos neste trabalho, respectivamente 144 e 135 kJ/mol.

Com os valores dos parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 3.11 simularam-se as curvas dos avanços em função de  $W/F_{EBE}$ . Na Figura 3.49 apresentam-se os resultados obtidos. Pode-se observar que o modelo cinético descreve razoavelmente os pontos experimentais. O erro médio obtido foi de 4,0% para a produção de estireno ( $X_2$ ), 12,2% para a produção de CO ( $X_5$ ), 11,5% para a produção de CO<sub>2</sub> ( $X_6$ ) e 46% para a produção de "coque" ( $X_9$ ). Excepto para a produção de "coque" os erros são aceitáveis. Na realidade a equação de velocidade usada para descrever a formação de "coque" não será a mais adequada. No entanto dado o desconhecimento do mecanismo da sua formação, que será certamente complexo, o seu estudo ficará para trabalhos futuros. Lembra-se no entanto que o "coque" inclui possivelmente, para além de compostos de elevado peso molecular como oligómeros de estireno, compostos oxigenados, o que complica ainda mais o mecanismo. Poder-se-ia ainda incluir a reacção do "coque" a dar CO e CO<sub>2</sub>, pois a diminuição do "coque" formado com o aumento da temperatura dever-se-á sobretudo à sua gasificação. Na literatura os modelos apresentados [39,60] não referem a formação deste "coque" pois trabalham com catalisadores ácidos a temperaturas mais elevadas (>450 °C). A estas temperaturas esses compostos não são formados, ou se o são sofrem oxidação originando CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

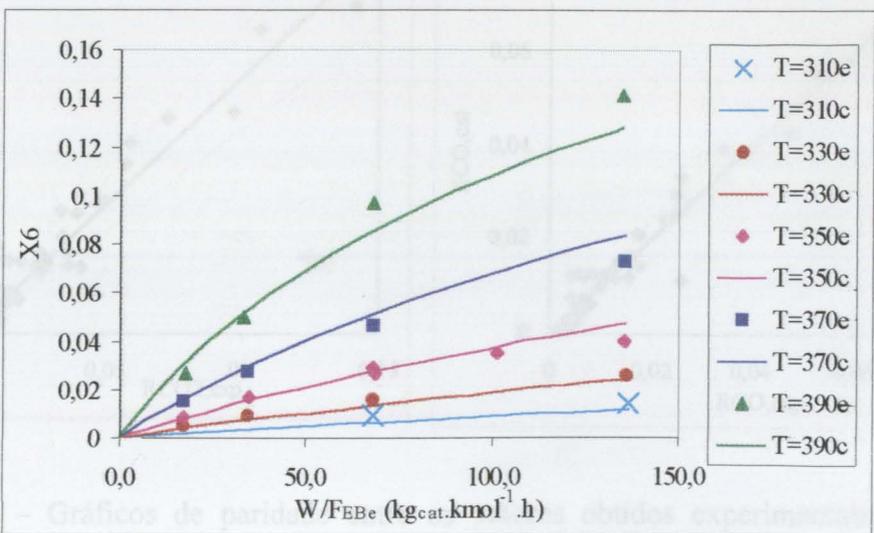
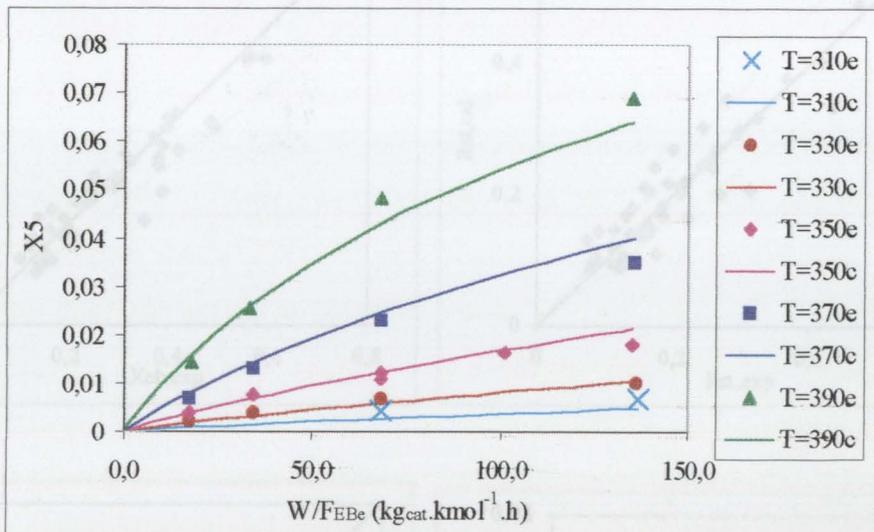
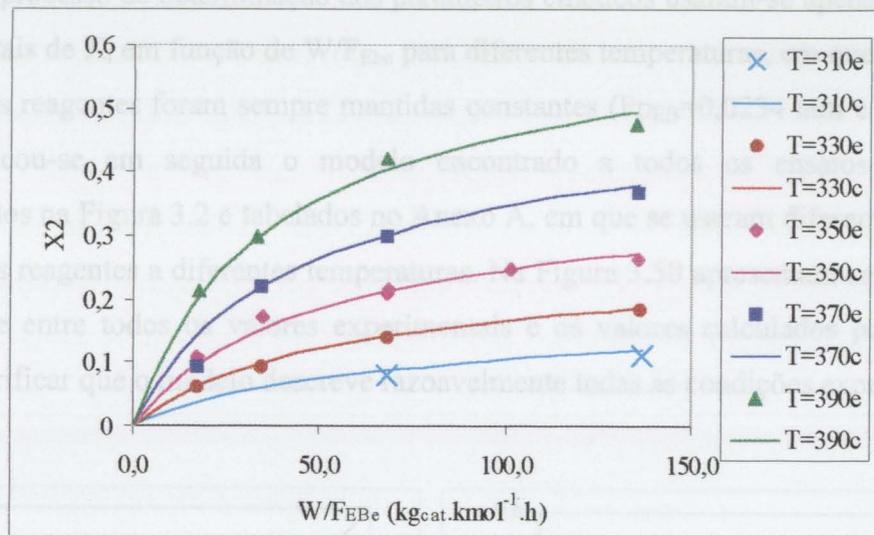


Figura 3.49 – Comparação entre os valores calculados a partir do modelo desenvolvido e os resultados experimentais. (T em °C, e - experimental, c - calculado).

No processo de determinação dos parâmetros cinéticos usaram-se apenas os valores experimentais de  $X_i$  em função de  $W/F_{Ebe}$  para diferentes temperaturas, em que as pressões parciais dos reagentes foram sempre mantidas constantes ( $P_{PEB}=0,0234$  atm e  $P_{PO_2}=0,205$  atm). Aplicou-se em seguida o modelo encontrado a todos os ensaios efectuados representados na Figura 3.2 e tabelados no Anexo A, em que se usaram diferentes pressões parciais dos reagentes a diferentes temperaturas. Na Figura 3.50 apresentam-se os gráficos de paridade entre todos os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo. Pode-se verificar que o modelo descreve razoavelmente todas as condições experimentais.

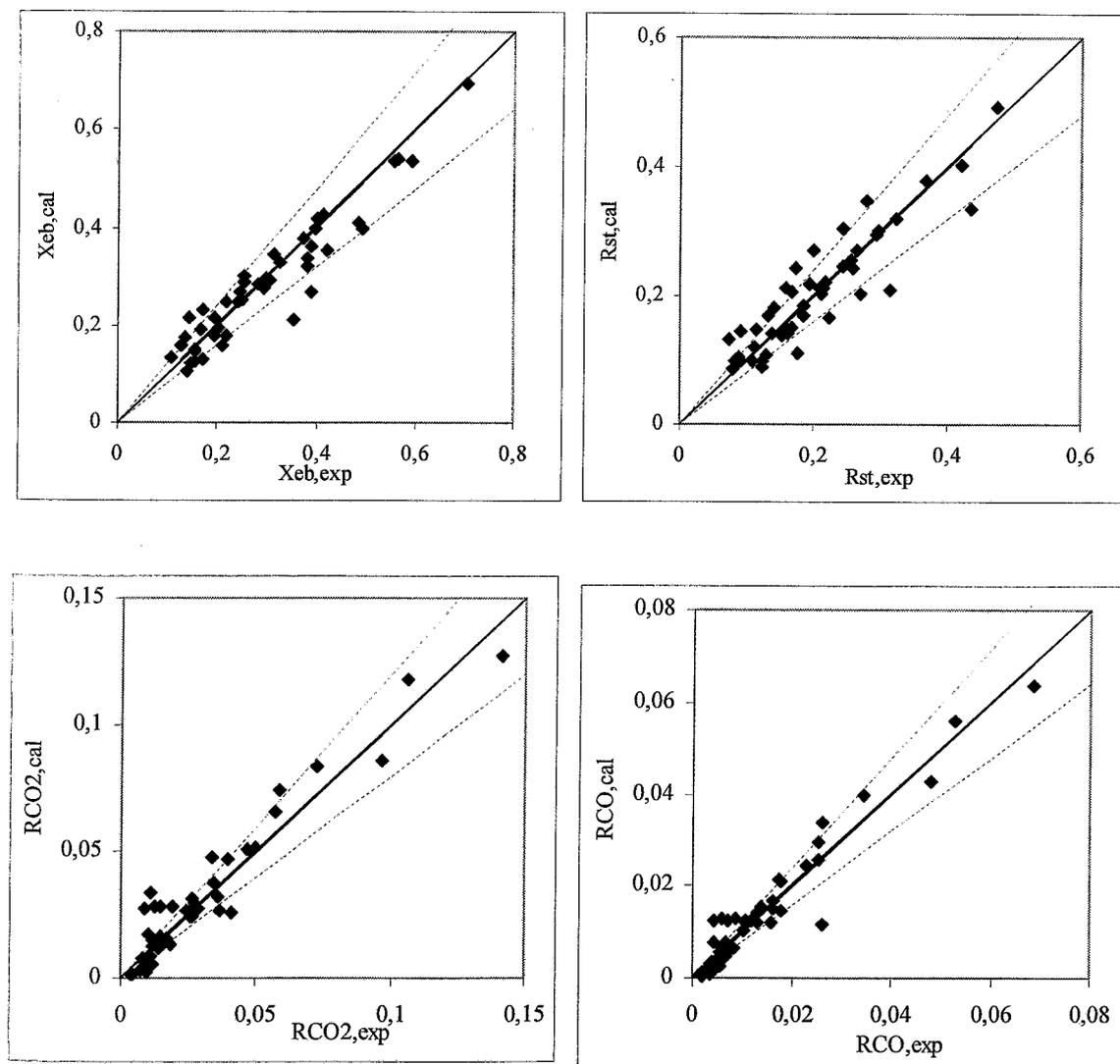


Figura 3.50 – Gráficos de paridade entre os valores obtidos experimentalmente e os calculados pelo modelo. A traço interrompido apresenta-se a linha de  $\pm 20\%$  erro.

No desenvolvimento deste modelo assumiu-se que o catalisador mantinha, em estado estacionário, as suas propriedades químicas e físicas. No entanto ao longo da secção 3.2 viu-se que para diferentes temperaturas e pressões parciais dos reagentes, o catalisador no final da reacção tinha propriedades diferentes. O facto de o modelo descrever razoavelmente todas as condições experimentais revela que mesmo a reacção principal, que foi descrita como mecanística, não será mais que uma relação empírica capaz de descrever o que se passa na globalidade. Froment e Bischoff [130] referem que o tratamento tipo Hougen-Watson é apenas um formalismo sistemático, mas ainda empírico, o qual conduz a um melhor ajuste aos pontos experimentais pelo aumento do número de parâmetros. Não se pode no entanto esquecer que este tipo de mecanismos fornecem uma intuição física, equações de velocidade prováveis e compreensão sobre o mecanismo que não seria possível usando equações de velocidade segundo leis de potência [131].

### 3.3 - MODIFICAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS E SEU RELACIONAMENTO COM O DESEMPENHO NA REACÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO ETILBENZENO.

Para estudar a influência da estrutura porosa do carvão activado usou-se sempre o mesmo material de partida, o carvão comercial ROX 0.8, e fizeram-se dois tipos de estudo, o primeiro em que se aumentou e o segundo em que se diminuiu a porosidade do material de partida.

#### 3.3.1 - AUMENTO DA POROSIDADE

Para o desenvolvimento da estrutura porosa, preferencialmente dos mesoporos, impregnou-se o carvão com Cobalto, o qual foi gasificado durante tempos diferentes (30, 90, 120 ou 150 min) com CO<sub>2</sub> a 900 °C, obtendo-se diferentes graus de oxidação. Todos os materiais obtidos foram posteriormente lavados com HCl para remoção do Cobalto e tratados em atmosfera inerte a 900 °C para remover os grupos superficiais, obtendo-se assim materiais diferindo apenas na estrutura porosa.

A função do cobalto é de catalisar a oxidação do carvão, promovendo a formação de grandes crateras à sua volta as quais contribuirão sobretudo para o aumento da área de mesoporos [132]. Os B.O. (perda de massa por gasificação) obtidos são apresentados na Tabela 3.12.

Tabela 3.12 - B.O. dos carvões activados impregnados com Co em função do tempo de gasificação em CO<sub>2</sub> a 900 °C.

Tempo gasificação (min)	B.O. (%)
30	22,4
90	42,0
120	51,0
150	66,4

### 3.3.1.1 - Caracterização dos materiais obtidos

As propriedades físicas dos materiais foram estudadas recorrendo às isotérmicas de adsorção de  $N_2$  a 77 K. As isotérmicas estão representadas na Figura 3.51, e os resultados da sua análise na Tabela 3.13. O volume de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ) e a área de mesoporos ( $S_{\text{me}}$ ) foram calculados pelo método t [119,120]. Como estes materiais apresentam uma extensa gama de tamanhos de microporos, a adsorção pode considerar-se como resultante de duas estruturas microporosas, uma de microporos pequenos e outra de microporos grandes, as quais foram determinadas recorrendo ao método de Dubinin. Assim, calculou-se o volume de microporos correspondentes à primeira ( $W_{01}$ ) e à segunda ( $W_{02}$ ) estruturas [119,120]. Um bom critério para aferir a qualidade das análises é verificar se  $V_{\text{micro}} = W_{01} + W_{02}$ . A dimensão média dos microporos pequenos ( $L_1$ ), que corresponde à primeira estrutura obtida pelo método de Dubinin, foi calculada pela correlação de Stoeckli [123]. Apresenta-se ainda uma estimativa da área dos microporos dessa mesma estrutura assumindo poros tipo fenda ( $S_{m1}$ ). Na secção 2.3.9 apresenta-se o método de cálculo para todas as características texturais.

Tabela 3.13 - Características texturais dos carvões activados impregnados com Co sujeitos a diferentes tempos de gasificação em  $CO_2$  a 900 °C.

$t_{\text{oxidação}}$ (min)	$S_{\text{BET}}$ ( $m^2/g$ )	$S_{\text{me}}$ ( $m^2/g$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $cm^3/g$ )	$W_{01}$ ( $cm^3/g$ )	$W_{02}$ ( $cm^3/g$ )	$L_1$ (nm)	$S_{m1}$ ( $m^2/g$ )
0	1092	155	0,401	0,366	0,033	0,91	763
30	1354	199	0,495	0,450	0,041	1,16	779
90	1515	280	0,551	0,480	0,064	1,47	665
120	1739	397	0,583	0,515	0,075	1,70	606
150	1920	471	0,650	0,540	0,113	1,90	570

Da observação da Figura 3.51 e Tabela 3.13, conclui-se que:

- Com o aumento do tempo de gasificação aumenta substancialmente a área BET (está representada apenas como referência, visto ela não ter significado físico para materiais microporosos), a área de mesoporos, o volume de microporos e a dimensão média dos microporos.

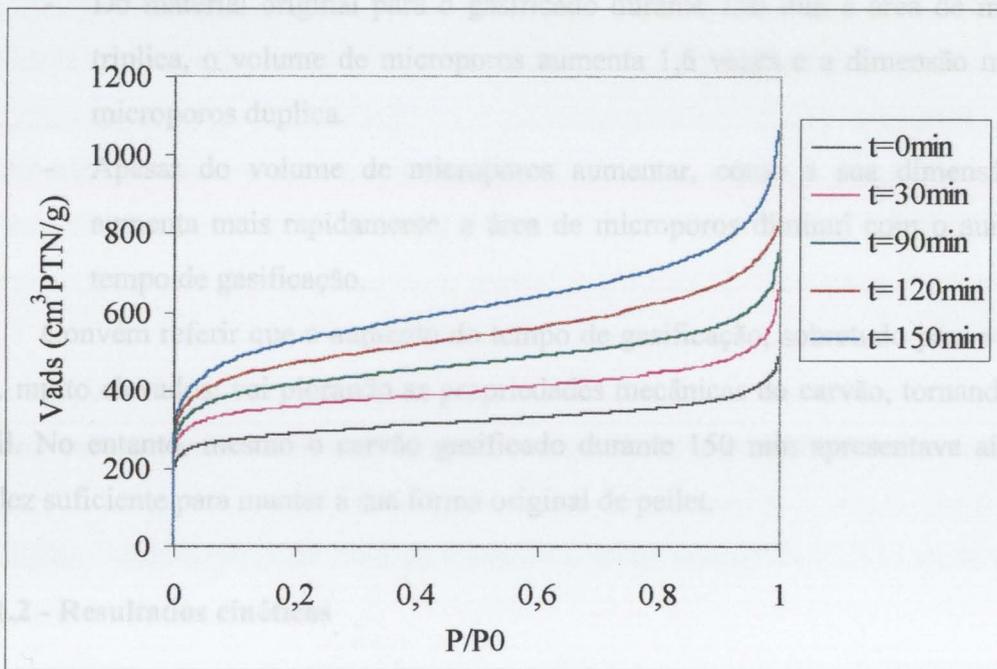


Figura 3.51 - Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K para os carvões activados impregnados com Co sujeitos a diferentes tempos de gasificação em CO<sub>2</sub> a 900 °C.

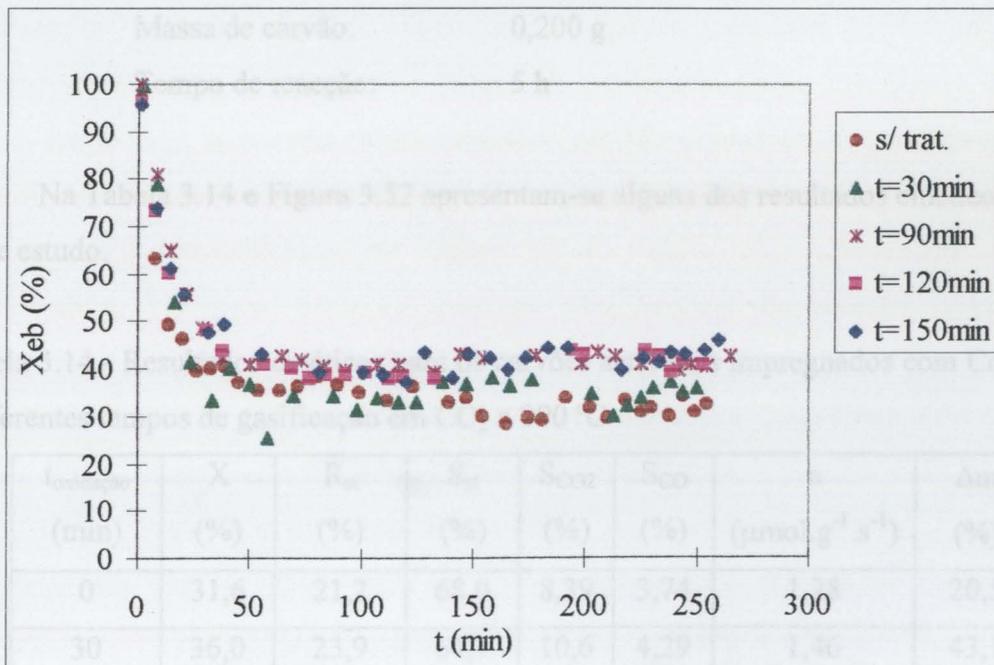


Figura 3.52 - Conversão do etilbenzeno para os carvões activados impregnados com Co sujeitos a diferentes tempos de gasificação em CO<sub>2</sub> a 900 °C.

- Do material original para o gasificado durante 150 min a área de mesoporos triplica, o volume de microporos aumenta 1,6 vezes e a dimensão média dos microporos duplica.
- Apesar do volume de microporos aumentar, como a sua dimensão média aumenta mais rapidamente, a área de microporos diminui com o aumento do tempo de gasificação.

Convém referir que o aumento do tempo de gasificação, sobretudo para valores de B.O. muito elevados, vai piorando as propriedades mecânicas do carvão, tornando-o mais frágil. No entanto, mesmo o carvão gasificado durante 150 min apresentava ainda uma solidez suficiente para manter a sua forma original de pellet.

### 3.3.1.2 - Resultados cinéticos

As condições experimentais usadas para todos os ensaios foram:

Temperatura de reacção:	350 °C
Caudal de etilbenzeno:	6 µl/min
Caudal de ar:	50 cm <sup>3</sup> /min
Massa de carvão:	0,200 g
Tempo de reacção:	5 h

Na Tabela 3.14 e Figura 3.52 apresentam-se alguns dos resultados cinéticos obtidos neste estudo.

Tabela 3.14 - Resultados cinéticos para os carvões activados impregnados com Co sujeitos a diferentes tempos de gasificação em CO<sub>2</sub> a 900 °C

t <sub>oxidação</sub> (min)	X (%)	R <sub>st</sub> (%)	S <sub>st</sub> (%)	S <sub>CO2</sub> (%)	S <sub>CO</sub> (%)	a (µmol.g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Δm (%)
0	31,6	21,2	68,0	8,39	3,74	1,28	20,5
30	36,0	23,9	64,7	10,6	4,29	1,46	43,1
90	41,1	27,6	67,9	8,72	4,22	1,68	50,3
120	41,7	25,3	61,3	7,43	3,31	1,71	48,5
150	42,9	24,5	57,9	8,20	3,18	1,75	49,9

A primeira constatação que se pode fazer é que apesar de haver um aumento da actividade catalítica do carvão com o tempo de gasificação, ela não acompanha o aumento verificado nas diversas características texturais destes materiais; nomeadamente não existe nenhuma relação directa entre a actividade catalítica e a área de mesoporos, ao contrário do que inicialmente se esperava já que vários autores referiram que esta seria um factor determinante para a DOE em carvões activados [58,66,67]. Para tempos de gasificação acima dos 30 min, os resultados obtidos são muito semelhantes, encontrando-se a sua diferença dentro do erro experimental. Poder-se-á dizer que nestes materiais o aumento da área de mesoporos é compensado pela diminuição da área dos microporos devido ao aumento da dimensão média dos mesmos. Na realidade estes microporos são de grandes dimensões, estando perto da zona de fronteira com os mesoporos, tendo ainda um papel importante na reacção.

### 3.3.1.3 – Caracterização dos materiais após reacção

É já conhecido que com o decorrer da reacção existe deposição de coque na superfície do catalisador, o que conduz à obstrução sobretudo dos poros mais pequenos. Mediante os resultados cinéticos obtidos seria de esperar para estes carvões após reacção texturas semelhantes, sobretudo para tempos de gasificação acima dos 30 min. Na Figura 3.53 e Tabela 3.15 apresentam-se os resultados das isotérmicas de adsorção de  $N_2$  a 77 K para alguns dos materiais após reacção observando-se que, apesar de todos os materiais terem sofrido bloqueamento por deposição de coque, elas apresentam diferenças significativas. Tal como acontecia com os carvões antes da reacção, o volume de microporos e área de mesoporos aumentam com o aumento do tempo de gasificação para os materiais após reacção. Este facto indica que quanto menos desenvolvida for a estrutura porosa dos materiais maior vai ser o seu bloqueamento durante a reacção de DOE.

Outro factor que foi necessário analisar foi a química superficial no final da reacção, visto que no início todos os grupos tinham sido eliminados por tratamento térmico. Nas Figuras 3.54 e 3.55 apresentam-se os resultados de TPD obtidos, podendo-se observar que com excepção do carvão original todos os outros apresentam resultados para a dessorção do CO e do  $CO_2$  muito semelhantes quer na quantidade (área debaixo da curva), quer na qualidade (temperatura a que o CO e  $CO_2$  são dessorvidos). Estes resultados indicam que a química superficial desenvolvida durante a reacção é muito

semelhante para todos os materiais oxidados, o que está de acordo com os resultados cinéticos.

Tabela 3.15 - Características texturais de carvões activados impregnados com Co sujeitos a diferentes tempos de gasificação em CO<sub>2</sub> a 900 °C, após a reacção de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno.

t <sub>oxidacão</sub> (min)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>me</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
0	151	106	0,020
30	224	115	0,060
90	400	180	0,113
120	506	221	0,150
150	673	272	0,194

### 3.3.2 - DIMINUIÇÃO DA POROSIDADE

Com o objectivo de diminuir a estrutura porosa do carvão activado procedeu-se à deposição de diferentes quantidades de coque por pirólise de benzeno a 825°C.

Estes ensaios foram realizados numa microbalança na qual se podia controlar a temperatura e a quantidade de coque depositado. O benzeno, que se encontrava num borbulhador, era introduzido na microbalança usando o azoto como gás de arraste. As condições usadas tinham sido já optimizadas por outros estudos realizados no laboratório [125].

#### 3.3.2.1 - Caracterização dos materiais obtidos

As propriedades físicas dos materiais foram estudadas recorrendo às isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K. As isotérmicas estão representadas na Figura 3.56, e os resultados da sua análise na Tabela 3.16. Verifica-se que com o aumento da deposição de carbono a estrutura porosa vai sendo progressivamente bloqueada, estando o carvão com 50 % de carbono depositado quase totalmente bloqueado.

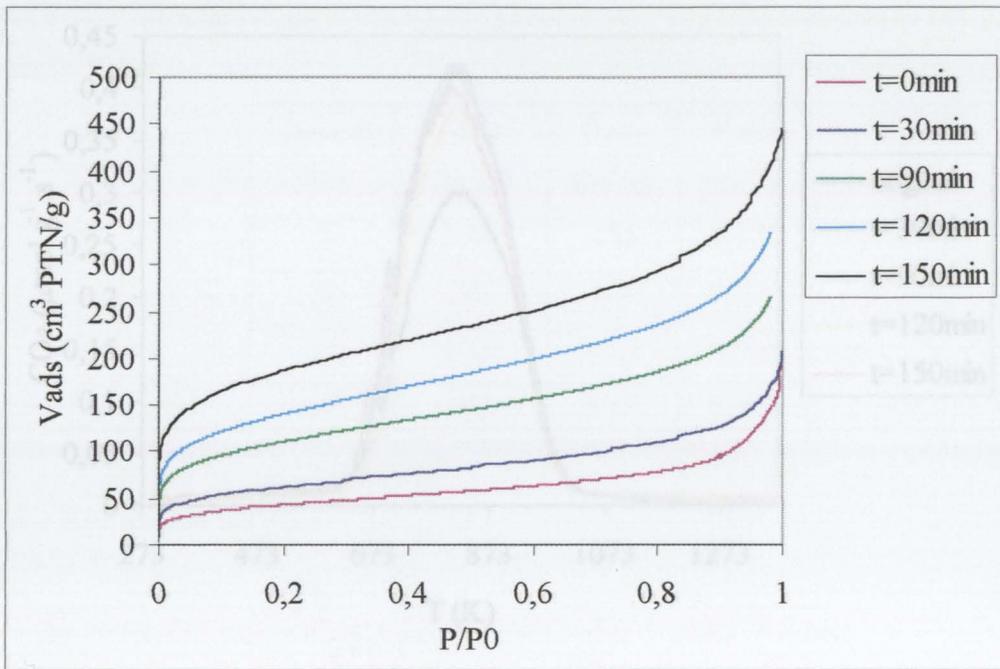


Figura 3.53 - Isotérmicas de adsorção de  $N_2$  a 77 K para os carvões activados impregnados com Co gasificados em  $CO_2$  a 900 °C, após a reacção de DOE.

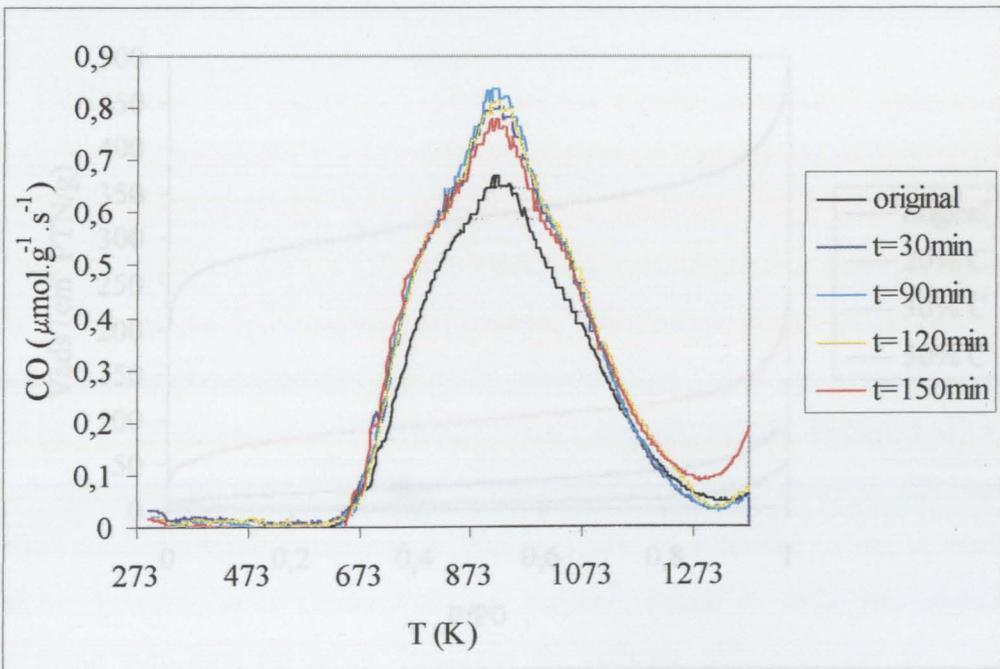


Figura 3.54 - Dessorção de CO para os carvões activados impregnados com Co sujeitos a diferentes tempos de gasificação em  $CO_2$  a 900 °C, após a reacção de DOE.

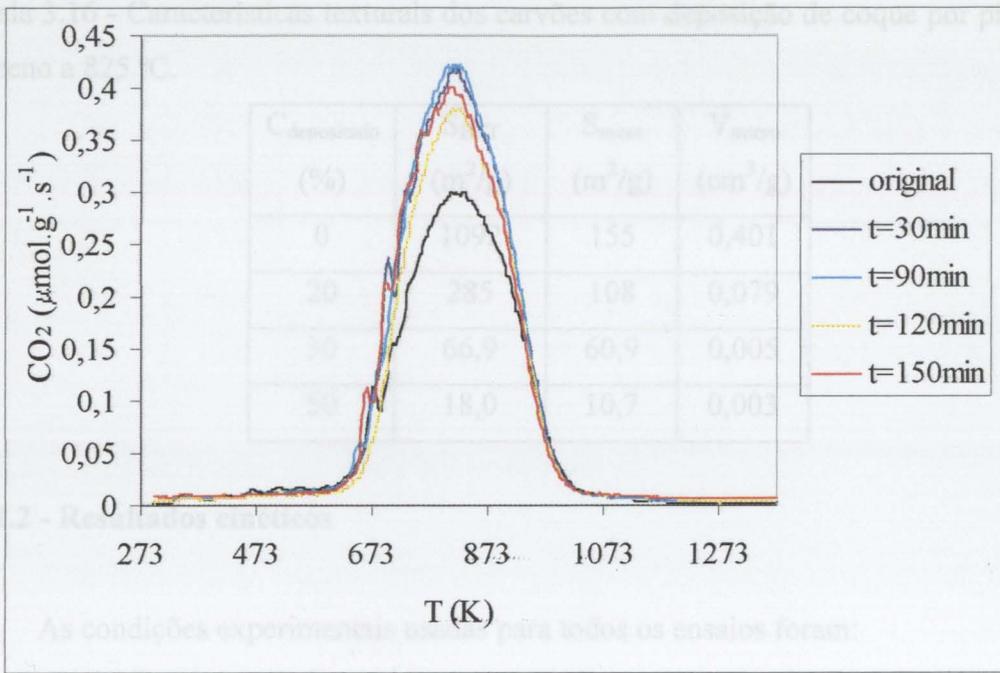


Figura 3.55 - Dessorção de CO<sub>2</sub> para os carvões activados impregnados com Co sujeitos a diferentes tempos de gasificação em CO<sub>2</sub> a 900 °C, após a reacção de DOE.

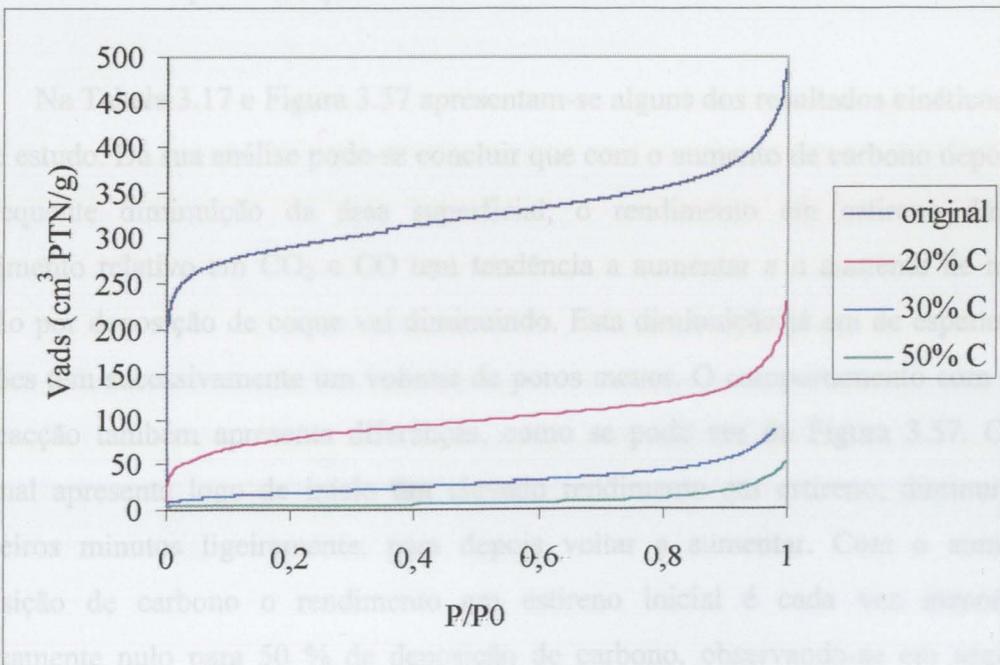


Figura 3.56 - Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K para os carvões com deposição de benzeno a 825 °C.

Tabela 3.16 - Características texturais dos carvões com deposição de coque por pirólise de benzeno a 825 °C.

C <sub>depositado</sub> (%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>meso</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
0	1092	155	0,401
20	285	108	0,079
30	66,9	60,9	0,005
50	18,0	10,7	0,003

### 3.3.2.2 - Resultados cinéticos

As condições experimentais usadas para todos os ensaios foram:

Temperatura de reacção:	350 °C
Caudal de etilbenzeno:	6 µl/min
Caudal de ar:	50 cm <sup>3</sup> /min
Massa de carvão:	0,200 g
Tempo de reacção:	5 h

Na Tabela 3.17 e Figura 3.57 apresentam-se alguns dos resultados cinéticos obtidos neste estudo. Da sua análise pode-se concluir que com o aumento de carbono depositado, e conseqüente diminuição da área superficial, o rendimento em estireno diminui, e o rendimento relativo em CO<sub>2</sub> e CO tem tendência a aumentar e o aumento de massa do carvão por deposição de coque vai diminuindo. Esta diminuição já era de esperar pois os carvões têm sucessivamente um volume de poros menor. O comportamento com o tempo de reacção também apresenta diferenças, como se pode ver da Figura 3.57. O carvão original apresenta logo de início um elevado rendimento em estireno, diminuindo nos primeiros minutos ligeiramente, para depois voltar a aumentar. Com o aumento da deposição de carbono o rendimento em estireno inicial é cada vez menor, sendo praticamente nulo para 50 % de deposição de carbono, observando-se em seguida um aumento acentuado. Para além da pequena área disponível, este facto está relacionado também com a quantidade de grupos superficiais, os quais com a deposição de carbono tornam-se praticamente inexistentes.

Tabela 3.17 - Resultados cinéticos para diferentes percentagens de deposição de coque.

C <sub>depositado</sub> (%)	X (%)	R <sub>st</sub> (%)	S <sub>st</sub> (%)	S <sub>CO2</sub> (%)	S <sub>CO</sub> (%)	a ( $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	$\Delta\text{m}$ (%)
0	31,6	21,2	68,0	8,39	3,74	1,28	20,5
20	31,9	16,2	51,4	8,76	3,23	1,30	18,5
30	26,8	14,5	54,7	9,75	4,02	1,10	16,1
50	10,4	5,81	56,8	17,3	6,58	0,421	9,09

### 3.3.2.3 – Caracterização dos materiais após reacção

Com o intuito de analisar a química superficial realizaram-se ensaios de TPD para alguns dos materiais, antes e depois da reacção de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno. Da análise das Figuras 3.58 e 3.59 pode-se ver que na realidade o carvão com deposição de carbono apresenta menos grupos superficiais que o carvão original, enquanto que no final da reacção, apresenta maior quantidade de grupos que se decompõem dando CO. Este facto poderá indicar a maior apetência do carbono depositado para formar grupos superficiais, o que justificaria o aumento que se verifica no rendimento em estireno com o tempo de reacção, apesar de se ter uma área muito baixa.

Para estudar as propriedades físicas dos materiais após reacção realizaram-se isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K, as quais estão apresentadas na Figura 3.60 e os resultados da sua análise na Tabela 3.18. É interessante verificar que no caso dos carvões com 30% e 50% de deposição de carbono, ao contrário do que normalmente acontece que é a diminuição da área superficial do catalisador, verifica-se um aumento da mesma, como se pode ver nas Tabelas 3.16 e 3.18. Nestes ensaios obteve-se um aumento de massa de 16% e 9% respectivamente, o que nos diz que ou coque depositado no decorrer da reacção apresenta alguma porosidade, ou que no decurso da mesma o carbono depositado a partir do benzeno sofre alguma gasificação.

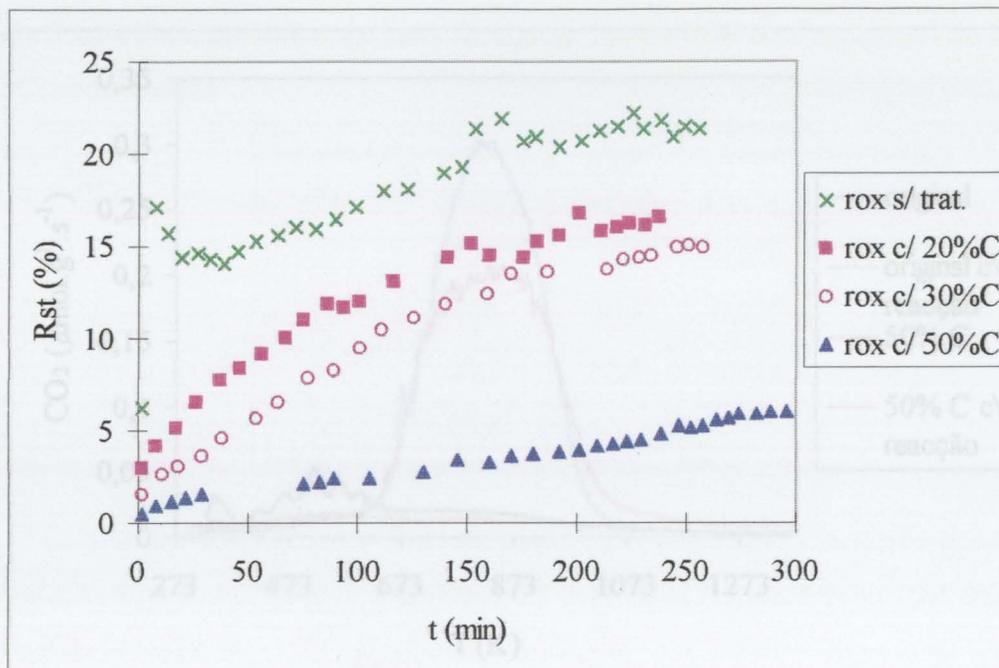


Figura 3.57 - Rendimento em estireno para diferentes percentagens de deposição de carbono.

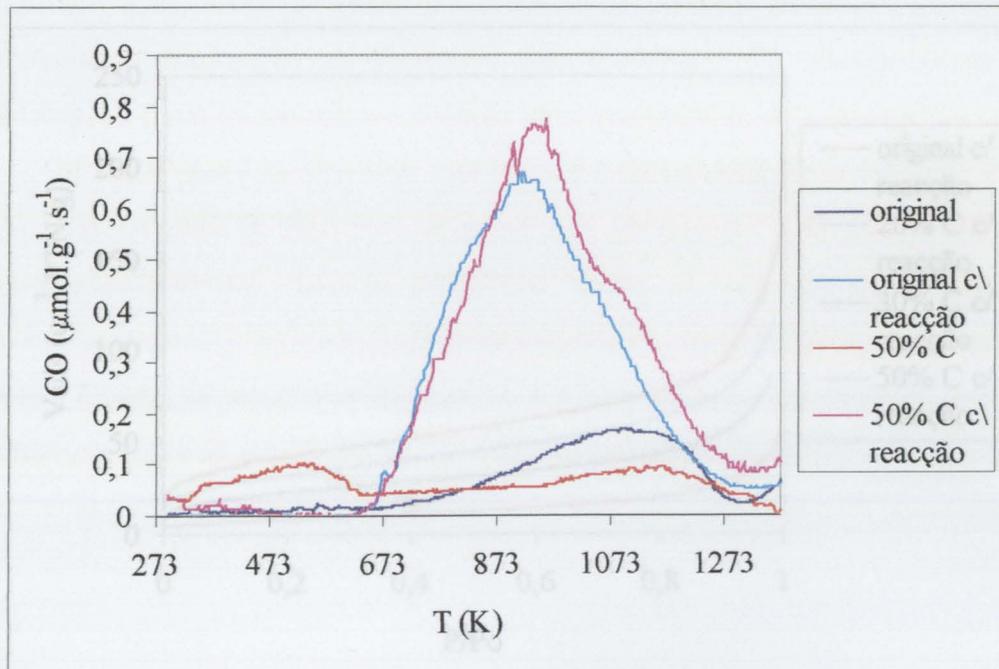


Figura 3.58 - Dessorção de CO para os carvões activados com e sem deposição de carbono, antes e após a reacção de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno.

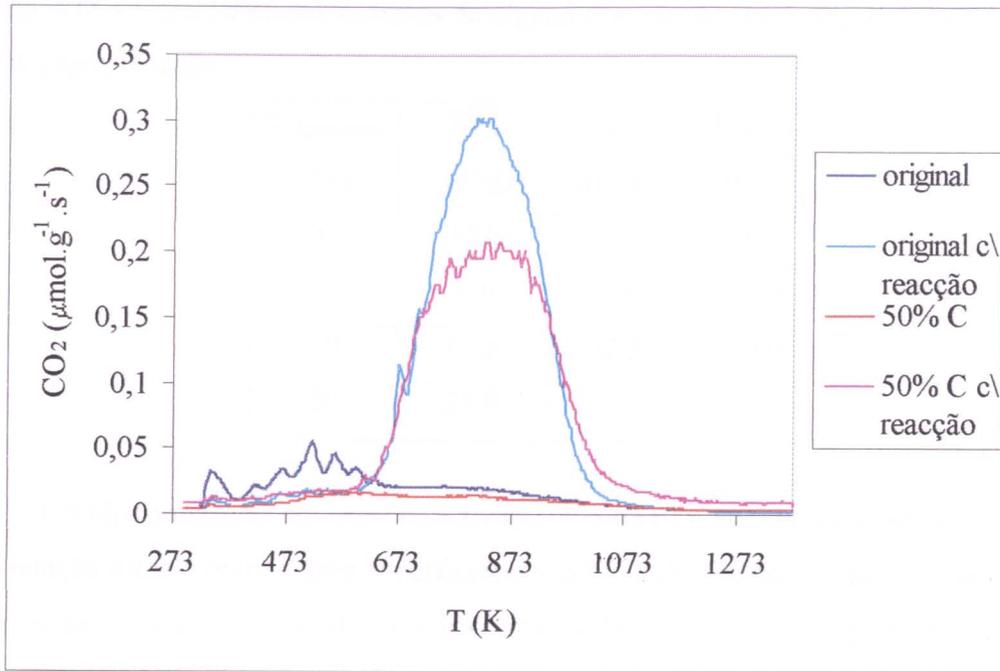


Figura 3.59 - Dessorção de CO<sub>2</sub> para os carvões activados com e sem deposição de carbono, antes e após a reacção de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno.

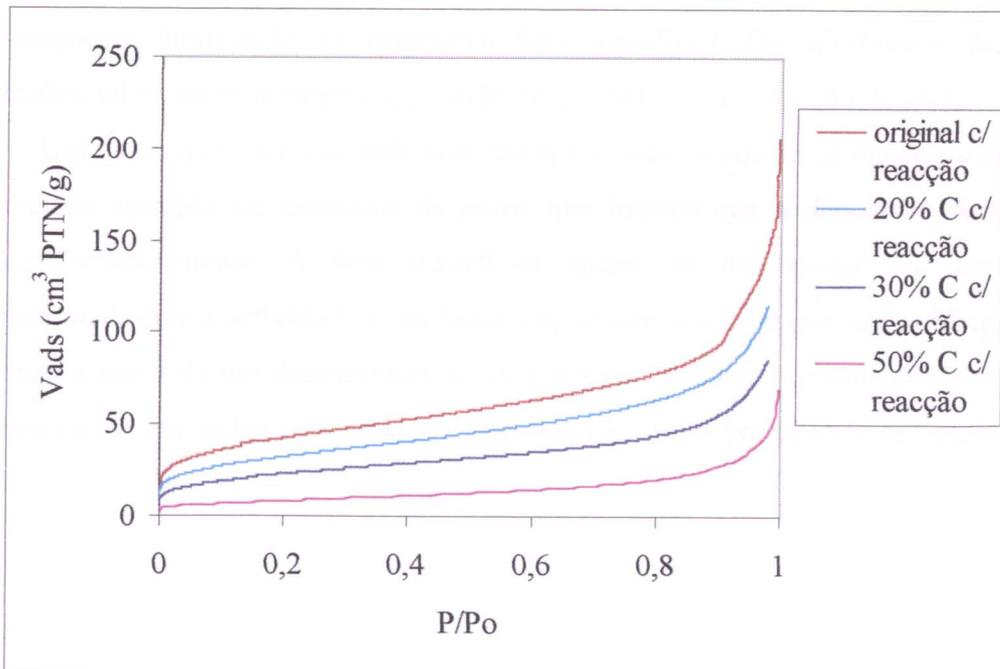


Figura 3.60 - Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K para os carvões activados com deposição de carbono, após a reacção.

Tabela 3.18 - Características texturais de alguns dos carvões com deposição de benzeno a 825 °C, após reacção.

$C_{\text{depositado}}$ (%)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{me}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
0	151	106	0,020
20	116	79,6	0,020
30	80,3	52,5	0,016
50	28,8	-	-

Estudos anteriores em carvões activados [58,66,67], tinham mostrado que não havia uma relação directa entre a área superficial e a actividade devido à deposição de coque no decorrer da reacção. Os referidos autores, concluíram que o factor importante seria a área de mesoporos. Nesta secção verificou-se que também não existe uma relação entre a área de mesoporos e a actividade. O que pode ter acontecido é que com a gasificação catalítica com Co, embora se consiga aumentar substancialmente a área de mesoporos, a área de (mesoporos + microporos grandes) pode não ser muito alterada a partir de um determinado nível de activação, devido ao aumento substancial da dimensão média dos microporos com a consequente diminuição da respectiva área superficial. Os microporos de maiores dimensões, tal como os mesoporos, poderão ser importantes na reacção de DOE.

Um factor que é na realidade importante é a necessidade de os materiais terem uma distribuição alargada de tamanhos de poros que impeça que a deposição de coque os bloqueie drasticamente. A área superficial apesar de não poder ser directamente correlacionada com a actividade é um factor importante, uma vez que com o bloqueamento de poros, a partir de um determinado nível, a actividade baixa rapidamente, como se viu nos ensaios em que se fez previamente a deposição de coque por pirólise de benzeno.

### 3.4 - MODIFICAÇÃO DO CARVÃO ACTIVADO POR TRATAMENTOS QUÍMICOS E TÉRMICOS E SUA RELAÇÃO COM O DESEMPENHO NA REACÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO ETILBENZENO.

Nesta parte do trabalho pretende-se estudar a influência dos tratamentos químicos e térmicos na textura e na química superficial dos carvões activados, sendo o principal objectivo determinar qual o tratamento mais eficaz. Pode-se dividir esta parte em quatro secções: a primeira em que se testam diferentes tratamentos químicos para seleccionar o que apresenta melhor desempenho; a segunda em que se estudam diferentes graus de oxidação para o tratamento escolhido na fase anterior; a terceira parte em que por tratamentos térmicos se vão removendo os grupos superficiais do carvão activado com o intuito de determinar quais os grupos activos para a reacção de DOE, e na quarta parte apresenta-se uma metodologia para desconvoluir os espectros de TPD, quantificando separadamente cada um dos grupos presentes na superfície do carvão activado.

Foram preparados os seguintes carvões a partir de diferentes tratamentos do carvão comercial ROX 0.8:

**A1** - ROX 0.8 original.

**A2** - ROX 0.8 oxidado com 5% O<sub>2</sub> durante 3 horas a 425 °C.

**A3** - ROX 0.8 oxidado com 5% O<sub>2</sub> durante 6 horas a 425 °C.

**A4** - ROX 0.8 oxidado com 5% O<sub>2</sub> durante 10 horas a 425 °C.

**A5** - ROX 0.8 oxidado com 5% O<sub>2</sub> durante 20 horas a 425 °C.

**A6** - ROX 0.8 oxidado com 5% O<sub>2</sub> durante 10 horas a 425 °C, tratado a 600 °C em N<sub>2</sub> durante 60 min.

**A7** - ROX 0.8 oxidado com 5% O<sub>2</sub> durante 10 horas a 425 °C, tratado a 750 °C em N<sub>2</sub> durante 60 min.

**A8** - ROX 0.8 oxidado com 5% O<sub>2</sub> durante 10 horas a 425 °C, tratado a 1100 °C em N<sub>2</sub> durante 60 min.

**A9** - ROX 0.8 oxidado com 50% N<sub>2</sub>O durante 8 horas a 500 °C.

**A10** - ROX 0.8 oxidado por plasma com as seguintes condições: 150 W, 10 min, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1 torr, P<sub>ref</sub> = 0,10 torr.

**A11** - ROX 0.8 oxidado com HNO<sub>3</sub> 5 M durante 6 horas à temperatura de ebulição.

**A12** - ROX 0.8 oxidado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 M.

### 3.4.1 - ESTUDO DE DIFERENTES TRATAMENTOS OXIDANTES NO CARVÃO ROX E SEU DESEMPENHO NA REACÇÃO DE DOE.

Com este estudo pretende-se estudar a influência dos diferentes tratamentos oxidantes na estrutura e na química superficial dos carvões activados, e seleccionar o tratamento que apresente um melhor desempenho na DOE. Para o efeito usaram-se carvões modificados tanto em fase líquida como em fase gasosa.

Em fase líquida usou-se  $\text{HNO}_3$  5M (carvão A11) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  10M (carvão A12), em fase gasosa usou-se uma mistura de inerte com 5%  $\text{O}_2$  a 425 °C (carvão A4) e outra com 50% de  $\text{N}_2\text{O}$  a 500 °C (carvão A9). Estudou-se ainda um carvão oxidado por plasma (carvão A10). As condições experimentais usadas, quer em temperatura quer em concentração, são as que, por trabalhos já realizados no LCM com outros materiais, se mostraram mais efectivas no desenvolvimento de grupos superficiais.

As oxidações em fase líquida e por plasma não apresentam variações significativas na massa de carvão durante a oxidação, enquanto que as oxidações em fase gasosa apresentam diminuição da massa do carvão original devido à sua gasificação. As duas oxidações em fase gasosa aqui apresentadas foram escolhidas de maneira a terem aproximadamente o mesmo grau de oxidação ( $\approx 21\%$ ).

#### 3.4.1.1 Caracterização dos materiais obtidos

Foram usadas diferentes técnicas para caracterizar os materiais obtidos:

##### - Ensaio de análise imediata

Na Tabela 3.19 apresentam-se os resultados obtidos. Pode-se observar que os tratamentos em fase gasosa (amostras A4 e A9) aumentam consideravelmente o teor em voláteis, enquanto que os tratamentos em fase líquida (amostras A11 e A12) apenas os aumentam ligeiramente. Sabendo-se que a percentagem de voláteis inclui os grupos superficiais que se decompõem termicamente até 950 °C, pode-se já ficar com a ideia de que os tratamentos em fase gasosa vão introduzir maior quantidade de grupos superficiais. No caso do carvão oxidado por plasma observa-se um aumento considerável da humidade provavelmente devido à sua exposição ao ar durante a fase de preparação. O teor em cinzas

aumenta ligeiramente nas oxidações em fase gasosa, diminuindo nas oxidações em fase líquida.

Tabela 3.19 - Análise imediata para os carvões sujeitos a diferentes tratamentos oxidantes.

Amostra	Humidade (%)	Voláteis (%)	C <sub>fixo</sub> (%)	Cinzas (%)
A1	3,91	6,76	86,53	2,80
A4	1,77	17,75	77,72	2,75
A9	1,78	14,80	79,44	3,98
A10	8,74	6,30	82,86	2,10
A11	3,26	7,30	87,52	1,92
A12	2,64	7,93	87,47	1,96

Tabela 3.20 - Análise elementar em base isenta de humidade e de cinzas para os carvões sujeitos a diferentes tratamentos oxidantes.

Amostra	C	H	N	O	C	H	N	O
	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(mol%)	(mol%)	(mol%)	(mol%)
A1	95,23	0,40	0,48	3,89	92,14	4,63	0,40	2,83
A4	89,72	0,29	0,64	9,34	88,99	3,51	0,55	6,95
A9	87,88	0,60	2,61	8,90	84,47	6,96	2,15	6,41
A10	93,67	0,83	0,53	4,96	86,87	9,26	0,42	3,45
A11	85,79	0,87	1,06	12,28	80,67	9,82	0,86	8,66
A12	94,21	0,40	0,54	4,86	91,39	4,63	0,45	3,53

#### - Ensaio de análise elementar

Os resultados são apresentados na Tabela 3.20 em base isenta de humidade e de cinzas. Pode-se observar que os tratamentos oxidantes aumentam o teor em oxigénio, sobretudo as oxidações em fase gasosa. A amostra oxidada com HNO<sub>3</sub> apresenta um valor demasiado elevado de oxigénio, pois esperava-se um resultado parecido com o obtido para a amostra oxidada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De referir que a oxidação com HNO<sub>3</sub> e sobretudo a oxidação com N<sub>2</sub>O aumentam o teor de azoto, o que poderá indicar o aumento de grupos nitrogenados na superfície destes carvões activados.

## - XPS

Os estudos dos grupos superficiais no carvão activado por XPS são muito escassos na literatura, ao contrário do que acontece com as fibras de carbono. Devido à semelhança dos grupos superficiais existentes em cada um dos materiais, usou-se como referência um dos últimos trabalhos realizados em que foram estudados os grupos funcionais nas fibras de carbono por XPS (U. Zielke et al [109] e referências aí citadas). Em face dos resultados obtidos por esses autores, são sugeridos os seguintes grupos ou funcionalidades e respectivas energias de ligação:

Para o ajuste da curva ao pico na zona C 1s: carbono aromático e alifático a 284,6 eV ( $C_{ar,al}$ ), carbono em equilíbrio ceto-enol a 286,4 eV ( $C_{CE}$ ), em grupos carbonilo a 287,6 eV ( $C=O$ ), em grupos hidroxilo a 286,1 eV (COH) e em grupos carboxílicos a 288,1-289,1 eV (COOH). Encontrou-se em alguns casos a existência de um pico satélite "shake-up" a 290,4 eV ( $C_{shake\ up}$ ), resultante do efeito de transição múltipla de electrões da banda condutora (transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) [133]

Para o ajuste da curva ao pico na zona O1s (ver Figura 3.61): grupos C=O a 531,1 eV (grupo 1), átomos de oxigénio carbonilo em grupos lactonas ou anidridos e átomos de oxigénio em hidroxilos ou éteres a 532,3 eV (grupo 2), o oxigénio éter em grupos esteres e anidridos e o oxigénio em grupos ceto-enol a 533,3 eV (grupo 3), e oxigénio em grupos carboxílicos a 534,2 eV (grupo 4). Encontrou-se em alguns casos a existência de água a 536,1 eV.

Na Tabela 3.21 e 3.22 apresentam-se os resultados obtidos após a análise dos espectros de XPS obtidos para cada uma das amostras. As quantidades foram obtidas a partir das áreas dos picos correspondentes, dividindo-as pelos respectivos factores de sensibilidade (1,000 para o carbono, 2,850 para o oxigénio e 1,770 para o azoto) [133]. Para os carvões oxidados em fase gasosa, como a temperatura usada foi superior à de decomposição dos ácidos carboxílicos, assumiu-se que estes não estavam presentes.

Na Tabela 3.22 apresentam-se ainda as razões  $O_t/C_t$  e  $O_{ox}/C_{ox}$ . A primeira representa a razão entre as quantidades totais de oxigénio e carbono obtidos, que nos dá informação sobre o grau de oxidação de cada uma das amostras. A segunda representa a razão entre a quantidade de grupos com oxigénio na região O 1s ( $O_{ox} = O_{total} - O_{H_2O}$ ) e a quantidade de carbono das espécies oxigenadas na região do C 1s ( $C_{ox} = C_{total} - C_{grafítico} - C_{shake-up} = C-OH + C_{CE} + C=O + 2*COOH$ ), que deverá ser o mais próximo de 1. Esta

relação é aproximada pois a técnica de XPS não analisa igualmente o oxigénio e o carbono em profundidade [110,112].

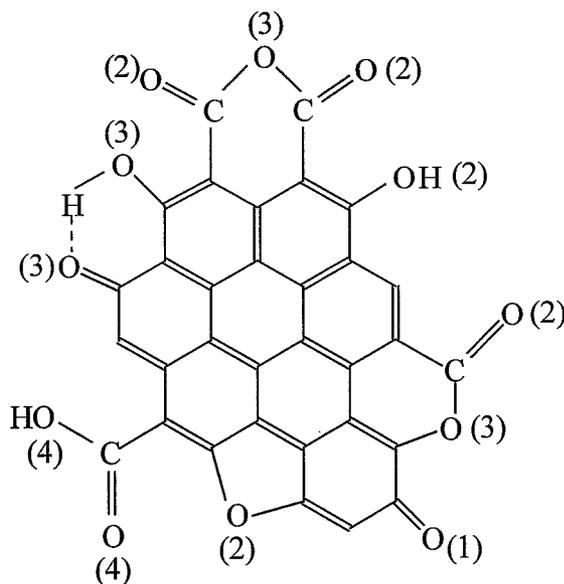


Figura 3.61 - Esquema simplificado dos grupos mais relevantes presentes na superfície das fibras de carbono (adaptado de [109]).

Nos resultados de XPS pode-se observar o aumento da quantidade total de oxigénio em qualquer dos tratamentos oxidantes. A amostra oxidada por plasma (amostra A10) é a que apresenta o maior teor de oxigénio, observando-se um valor demasiado elevado relativamente ao que se detecta pelas outras técnicas. Tendo em consideração que a técnica de XPS é uma técnica de superfície, onde apenas as camadas externas são analisadas, conclui-se que o tratamento oxidante por plasma é o mais efectivo para a introdução de grupos oxigenados no exterior das partículas dos carvões activados.

Pode-se observar que apesar de algumas discrepâncias, os resultados são relativamente concordantes quando se comparam os grupos contendo oxigénio obtidos a partir da região O 1s e da C 1s, que pode ser medida pela razão  $O_{ox}/C_{ox}$ , que deverá aproximar-se de 1. Esta última condição não é fácil de manter. Desinoni et al. [111] numa base de 100 análises observaram erros entre os 5 e os 15 %. Nas análises efectuadas observou-se que a região do O 1s era mais sensível aos ajustes efectuados, pelo que os resultados vão ser comentados a partir dos obtidos para essa região.

Os tratamentos em fase gasosa (amostras A4 e A9) aumentam mais os grupos carbonilo-quinona e grupos ceto-enol, ao passo que os tratamentos em fase líquida

(amostras A11 e A12) aumentam mais os grupos hidroxilo/anidridos carboxílicos e ácidos carboxílicos. Nas Figuras 3.62 e 3.63 apresentam-se como exemplo, a desconvolução do pico O 1s e C 1s para a amostra A11.

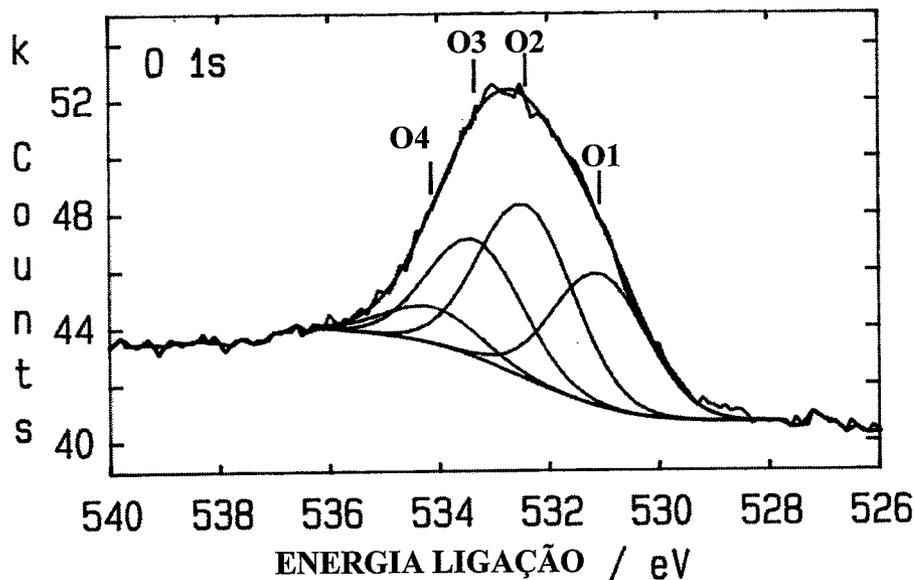


Figura 3.62 - Desconvolução do pico O 1s no ensaio de XPS para a amostra A11.

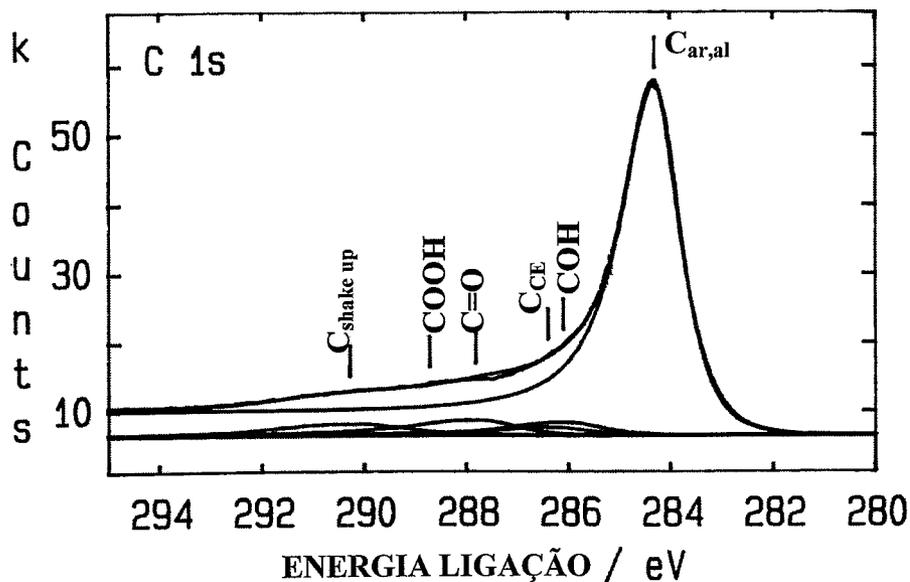


Figura 3.63 - Desconvolução do pico C 1s no ensaio de XPS para a amostra A11.

Tabela 3.21 - Resultados de XPS para o pico C 1s e N 1s, valores em percentagem da quantidade total.

Amostra	Energia de ligação (eV)						
	284,6 (C <sub>ar,al</sub> )	286,1 (COH)	286,4 (C <sub>CE</sub> )	287,6 (C=O)	288,7 (COOH)	290,4 (C <sub>shake up</sub> )	400,0 (N 1s)
A1	80,81	1,71	1,98	2,40	0,63	5,99	-
A4	71,30	4,90	4,30	2,33	0	4,35	-
A9	69,41	2,26	5,18	1,47	0	6,76	3,37
A10	53,04	4,35	8,63	3,58	3,00	0	-
A11	69,80	3,90	2,55	4,57	0,73	5,07	-
A12	69,51	3,05	5,05	3,76	1,09	5,16	-

Tabela 3.22 - Resultados de XPS para o pico O 1s e quantidades totais, valores em percentagem da quantidade total.

Amostra	Energia de ligação (eV)				O <sub>total</sub>	C <sub>total</sub>	O <sub>t</sub> /C <sub>t</sub>	O <sub>ox</sub> /C <sub>ox</sub>
	531,1 <sup>1</sup>	532,3 <sup>2</sup>	533,3 <sup>3</sup>	534,2 <sup>4</sup>				
A1	1,90	2,08	1,66	0,81	6,46	93,51	0,069	0,88
A4	4,60	2,18	6,06	0	12,83	87,17	0,147	1,11
A9	4,26	1,36	5,93	0	11,55	85,08	0,136	1,30
A10	5,56	5,10	12,55	4,20	27,40	72,60	0,377	1,21
A11	3,87	5,04	3,41	1,05	13,37	86,63	0,154	1,07
A12	2,22	3,86	4,30	2,00	12,38	87,62	0,141	0,88

<sup>1-4</sup>: átomos de oxigénio dos grupos funcionais mais relevantes representados na Figura 3.61

### - Dessorção a temperatura programada (TPD)

O primeiro passo foi verificar se havia ou não reacções secundárias, as quais complicariam a interpretação dos espectros. A possibilidade de existência e das consequências das reacções secundárias têm sido estudadas pelo grupo de Calo [115,134,135]. A principal reacção secundária que poderá ocorrer é a reacção de formação de CO<sub>2</sub> à custa do CO através de:



onde  $C_f$  é um centro activo livre e  $C[O]$  um centro activo ocupado por um complexo contendo oxigénio. A reacção no sentido directo é exotérmica, sendo por isso favorecida a baixas temperaturas [135]. Hall e Calo [135] concluíram que a principal consequência da ocorrência da reacção (3.33) era a formação de  $CO_2$  à volta dos 1000 K. A temperaturas inferiores a reacção não é importante, uma vez que os grupos  $C[O]$  estáveis termicamente não participam em reacções secundárias a temperaturas significativamente inferiores à sua temperatura de desorção, e a temperaturas superiores a reacção no sentido directo (formação de  $CO_2$ ) deixa de ser favorecida termodinamicamente. Noutro estudo, os mesmos autores [134], fizeram um conjunto de ensaios em que variaram as velocidades de aquecimento com o objectivo de verificar a importância da reacção (3.33), tendo concluído que a formação de  $CO_2$  aumentava com o aumento da velocidade de aquecimento, passando por um máximo a cerca de 200 K/min. A importância desta informação é que para velocidades de aquecimento baixas a reacção secundária é minimizada, uma vez que a quantidade de CO nos poros do carvão é sempre mantida baixa, saindo para o exterior antes que outros grupos  $C[O]$  se tornem termicamente instáveis. A reacção (3.33) só se dá quando o CO na fase gasosa interage com grupos  $C[O]$  termicamente instáveis, pelo que velocidades de aquecimento altas favorecem que outros grupos  $C[O]$  se tornem instáveis enquanto o CO se mantém dentro dos poros em concentrações significativas. A reacção, aparentemente, não se dá em ensaios isotérmicos [115]. Neste trabalho usou-se uma velocidade de aquecimento de 5 K/min, que é suficientemente baixa para minimizar a reacção secundária (3.33). Otake e Jenkins [116] trabalhando com carvões microporosos, verificaram que com 5 K/min não tinham reacções secundárias. Na maioria dos trabalhos publicados usa-se 10 K/min.

Naturalmente que a ocorrência da reacção secundária depende do tipo de material usado, nomeadamente da sua porosidade, quantidades e qualidades dos grupos superficiais presentes, bem como das condições experimentais em que se realizam os ensaios de TPD. Com o objectivo de verificar experimentalmente a ocorrência de reacções secundárias, procedeu-se à realização de ensaios com velocidades diferentes do gás de arraste (hélio). O aumento do caudal implica a diminuição do tempo de residência e consequentemente da concentração do CO dentro dos poros, minimizando a reacção (3.33). Este é um método com o qual também se pode distinguir se a existência de dois picos é devida a diferentes componentes com diferentes energias de activação, ou se se deverá a difusão interna [136]. Nas Figuras 3.64 e 3.65 apresentam-se os resultados obtidos.

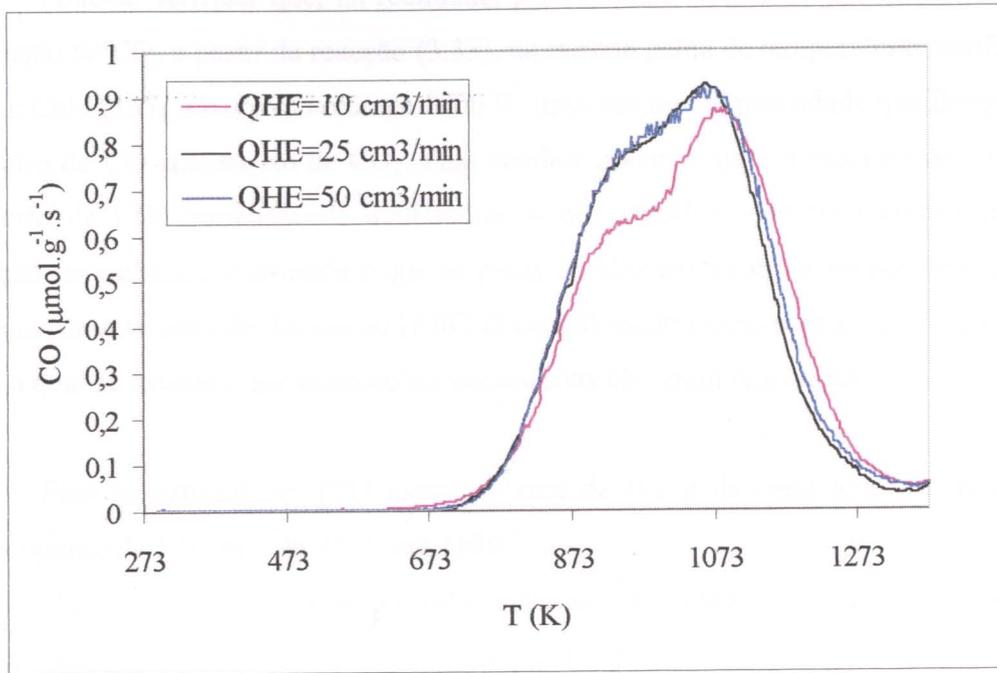


Figura 3.64 – Espectros de CO por TPD usando diferentes caudais.

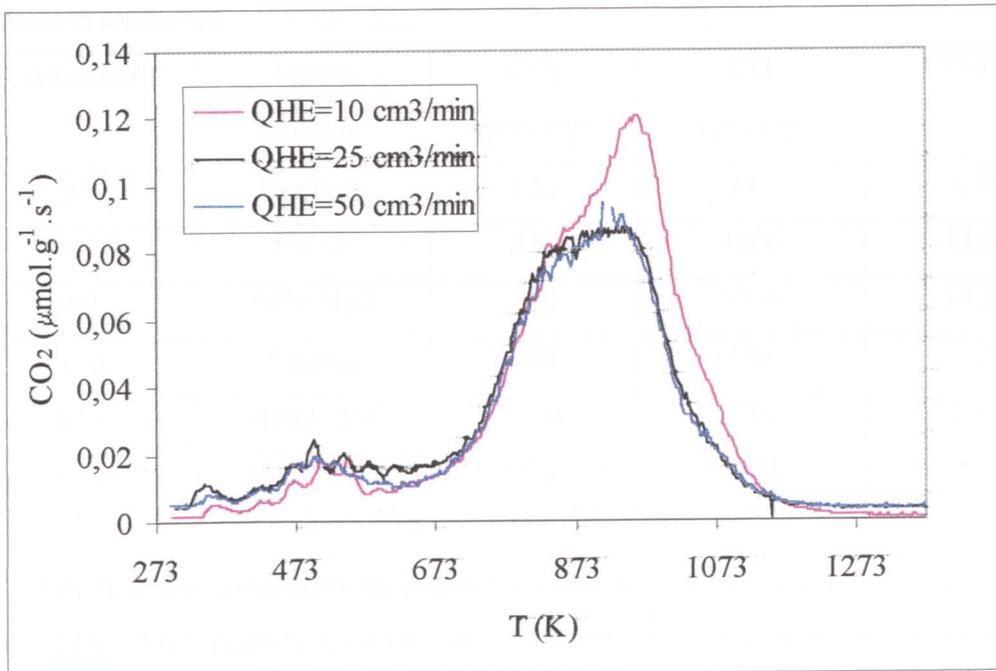


Figura 3.65 – Espectros de CO<sub>2</sub> por TPD usando diferentes caudais.

Pode-se verificar que, na realidade, para caudais de gás de arraste baixos existe a produção de CO<sub>2</sub> a partir da reacção (3.33), na mesma gama de temperaturas verificada por Hall e Calo [135], ou seja a cerca de 1000 K, uma vez que a quantidade que desaparece no espectro de CO aparece no de CO<sub>2</sub>. Para caudais maiores, quer o espectro de CO, quer o espectro de CO<sub>2</sub> permanecem inalterados, o que significa que para efeitos práticos a reacção secundária é eliminada e que os picos obtidos pertencem a grupos com diferentes energias de activação de dessorção [136]. O caudal usado nestes ensaios foi de 25 cm<sup>3</sup>/min, para o qual se assumiu que as reacções secundárias não eram relevantes.

Para os estudos de TPD usou-se cerca de 0,1 g de cada amostra, fazendo um aquecimento de 5 °C/min de 25 °C até 1100 °C.

Os espectros de TPD das amostras sujeitas a diferentes tratamentos oxidantes estão apresentados nas Figuras 3.66 e 3.67, enquanto que na Tabela 3.23 se apresentam as quantidades de CO e CO<sub>2</sub>, obtidas pela integração dos espectros de TPD.

Tabela 3.23 - Quantidades de CO e CO<sub>2</sub> dessorvidas para os carvões sujeitos a diferentes tratamentos oxidantes.

Amostra	Agente oxidante	CO <sub>2</sub> (μmol/g)	CO (μmol/g)	CO/CO <sub>2</sub>
A1	Nenhum	156	743	4,76
A4	5% O <sub>2</sub>	351	4806	13,69
A9	50% N <sub>2</sub> O	200	3536	17,68
A10	Plasma	208	684	3,29
A11	HNO <sub>3</sub> 5M	1104	2702	2,45
A12	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10M	420	1321	3,15

Em face dos resultados da literatura apresentados na Figura 1.6, e analisando as Figuras 3.66 e 3.67, pode-se concluir que no espectro de CO<sub>2</sub> o pico a baixas temperaturas (entre 373 e 673 K) corresponde à decomposição dos ácidos carboxílicos, enquanto que o pico a altas temperaturas (entra 673 e 1023 K) corresponde à decomposição dos anidridos carboxílicos e lactonas. No espectro do CO nota-se a existência de pelo menos dois ombros, podendo-se dizer que o primeiro a cerca de 900 K corresponde aos anidridos carboxílicos e fenóis, enquanto que o segundo, à volta dos 1100 K corresponde aos grupos

carbonilo-quinona. Este último pico em alguns casos não vai à linha de base, parecendo surgir um pequeno pico acima de 1273 K, o qual poderá estar relacionado com as pironas.

Comparando os diferentes tipos de tratamentos oxidantes, pode-se concluir que os tratamentos em fase gasosa originam maiores quantidades de grupos que libertam CO, indicando o aumento dos grupos carbonilo-quinona (pico de CO a cerca de 1100 K), fenóis e anidridos carboxílicos (pico de CO a cerca dos 900K), e CO<sub>2</sub> a altas temperaturas, indicando o aumento dos anidridos carboxílicos e das lactonas (pico a cerca de 900K). Os tratamentos em fase líquida aumentam consideravelmente os grupos carboxílicos, que são os responsáveis pela libertação de CO<sub>2</sub> a baixas temperaturas. Das oxidações em fase gasosa realizadas a oxidação com 5% O<sub>2</sub> é a que consegue introduzir mais grupos na superfície do carvão activado, enquanto que nas oxidações em fase líquida é a oxidação com HNO<sub>3</sub>. O TPD da amostra oxidada por plasma tem um comportamento praticamente igual ao da amostra original.

Embora não se tenham apresentado os espectros da água, esta só é observada nos carvões oxidados em fase líquida, sendo o seu pico de dessorção na mesma zona do dos ácidos carboxílicos (entre os 373 k e os 673 K). Otake e Jenkins [116] chegou a resultados semelhantes. Esta água tem sido referida como resultante da desidratação de dois ácidos carboxílicos adjacentes [137].

As oxidações em fase gasosa aumentam consideravelmente a razão entre a quantidade de CO e CO<sub>2</sub> libertado, enquanto que as oxidações em fase líquida a fazem diminuir ligeiramente.

#### **- Comparação das diferentes técnicas usadas**

Os resultados de TPD mostram um aumento da quantidade de grupos superficiais segundo a seguinte ordenação crescente:  $A1 \approx A10 < A12 < A11 \approx A9 < A4$ . Um comportamento semelhante é observado na percentagem em voláteis obtida na análise imediata, que pode ser directamente relacionada com a quantidade de grupos superficiais.

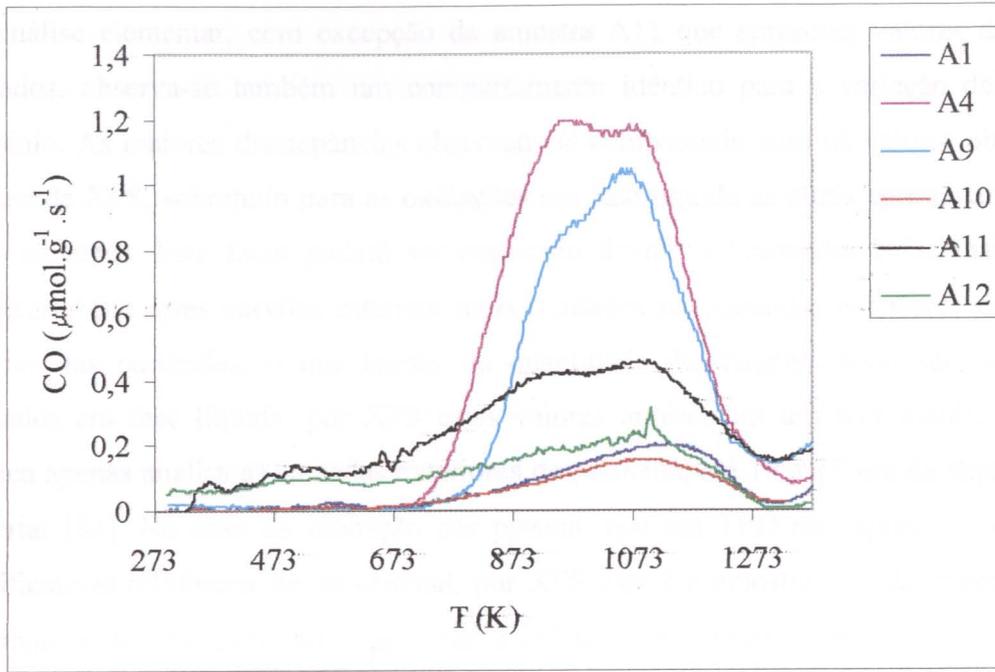


Figura 3.66 - Espectros de dessorção de CO para o carvão ROX sujeito a diferentes tratamentos oxidantes.

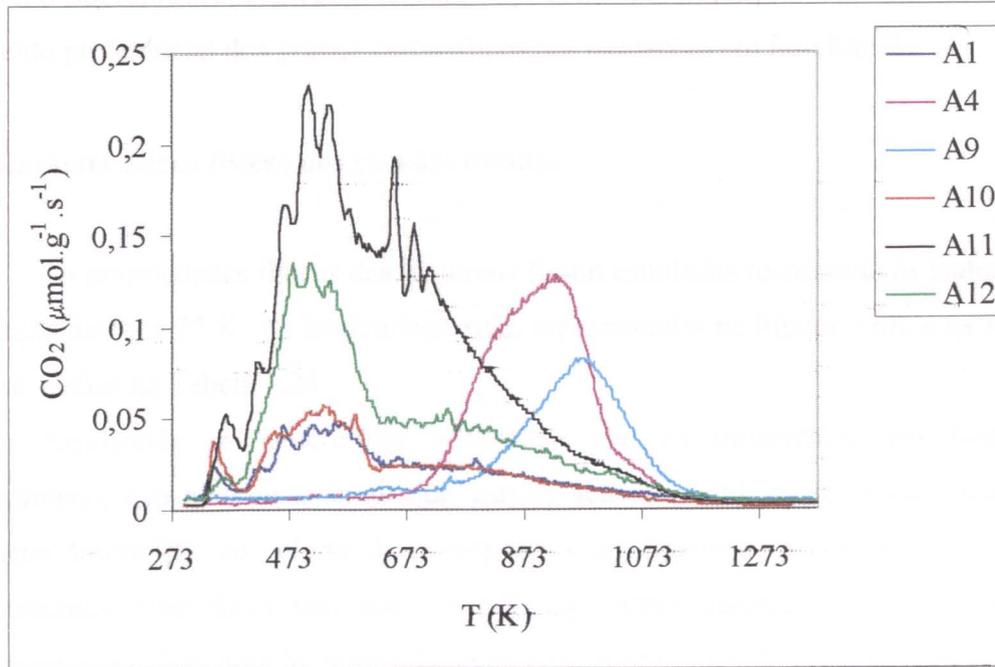


Figura 3.67 - Espectros de dessorção de CO<sub>2</sub> para o carvão ROX sujeito a diferentes tratamentos oxidantes.

Na análise elementar, com exceção da amostra A11 que apresenta valores demasiado elevados, observa-se também um comportamento idêntico para a variação do teor em oxigénio. As maiores discrepâncias observam-se comparando com os valores obtidos nas análises de XPS, sobretudo para as oxidações em fase líquida as quais apresentam valores mais elevados. Este facto poderá ser explicado devido a limitações difusionais, o que implicaria que estes carvões estariam mais oxidados nas camadas exteriores do que no interior das partículas, o que apesar da quantidade de oxigénio total ser menor nos oxidados em fase líquida, por XPS estes valores apresentam um teor maior, pois esta técnica apenas analisa as camadas exteriores da partícula, até 10 a 15 nm da superfície do material [81]. No caso da oxidação por plasma, que em TPD não apresenta alterações significativas relativamente ao original, por XPS esta é a amostra que dá maior teor em oxigénio. Este resultado indica-nos que a oxidação por plasma apenas actua sobre as camadas exteriores do carvão activado, e que estas têm pouco peso na química superficial global. Segundo Garcia et al. [138], o limite da penetração do plasma de oxigénio na estrutura do carvão activado fica-se pelo nível dos mesoporos-supermicroporos.

Quanto ao tipo de grupos, quer os ensaios de TPD quer os de XPS indicam um aumento sobretudo dos grupos carbonilo-quinona nas oxidações em fase gasosa e um aumento preferencial dos grupos carboxílicos nas oxidações em fase líquida.

#### - **Características físicas dos carvões obtidos**

As propriedades físicas dos materiais foram estudadas recorrendo às isotérmicas de adsorção de  $N_2$  a 77 K. As isotérmicas estão representadas na Figura 3.68, e os resultados da sua análise na Tabela 3.24.

Analisando as isotérmicas observa-se que os tratamentos em fase líquida praticamente não alteram a textura do carvão activado, embora se possa observar uma pequena diminuição no volume de microporos e um ligeiro aumento na dimensão média dos mesmos. Este facto tem sido referido por outros autores [139]. No entanto, os tratamentos em fase líquida, nomeadamente com  $HNO_3$ , quando são oxidações realizadas em condições drásticas (normalmente ácido concentrado e levado até à secura), podem provocar uma diminuição da área e volume dos microporos, e um aumento da dimensão média dos mesmos devido à destruição das paredes dos poros [137]. Os tratamentos em fase gasosa aumentam o volume de microporos, a área de mesoporos e a dimensão média dos microporos. Esta observação pode ser justificada pelo facto das oxidações em fase

gasosa provocarem a gasificação do carvão criando novos microporos e alargando os já existentes, provocando que a sua dimensão média aumente e alguns se transformem em mesoporos.

Tabela 3.24 - Características texturais para o carvão ROX original e após diferentes tratamentos oxidantes.

material	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$S_{\text{me}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$W_{01}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$W_{02}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$L_1$ (nm)	$S_{\text{m1}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
A1	0,401	155	0,366	0,033	0,87	844
A4	0,537	167	0,459	0,083	1,4	680
A9	0,592	217	0,522	0,077	1,3	800
A10	0,390	127	0,364	0,028	0,93	782
A11	0,393	146	0,364	0,030	0,91	800
A12	0,388	157	0,355	0,034	0,94	755

### 3.4.1.2 - Resultados cinéticos

As condições experimentais usadas para todos os ensaios foram:

Temperatura de reacção:	350 °C
Caudal de etilbenzeno:	6 $\mu\text{l}/\text{min}$
Caudal de ar:	50 $\text{cm}^3/\text{min}$
Massa de carvão:	0,200 g
Tempo de reacção:	5 h

Na Tabela 3.25 e nas Figuras 3.69 e 3.70 apresentam-se alguns dos resultados cinéticos obtidos neste estudo.

Os resultados cinéticos mostram que os tratamentos em fase gasosa melhoram significativamente o desempenho dos catalisadores. Isto resulta do facto da oxidação em fase gasosa ser o tratamento que permite obter um maior aumento da quantidade de grupos funcionais que originam por TPD CO a alta temperatura, entre os quais se podem identificar os grupos quinona, que como se verá são os que catalisam a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno a estireno. Observou-se, também, que os tratamentos em fase gasosa conduzem a um aumento da área de mesoporos e a um aumento da dimensão média

dos microporos, o que também é um factor favorável ao bom desempenho catalítico destes materiais devido ao bloqueamento que se verifica por deposição de coque.

Tabela 3.25 - Resultados cinéticos para os carvões sujeitos a diferentes tratamentos oxidantes.

Amostra	Agente oxidante	X (%)	R <sub>st</sub> (%)	S <sub>st</sub> (%)	a (μmol.g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Δm (%)
A1	Nenhum	36,0±0,9	24,1±0,2	66,9±2,1	1,47 ±0,03	21,8
A4	5% O <sub>2</sub>	47,6±0,5	32,7±0,6	68,3±0,6	1,96±0,02	32,8
A9	50% N <sub>2</sub> O	46,0±0,7	35,7±0,9	77,6±2,6	1,87±0,03	40,3
A10	Plasma	29,8±2,1	21,7±0,4	74,1±6,6	1,21±0,08	13,6
A11	HNO <sub>3</sub> 5M	33,7±1,6	24,1±0,6	71,6±5,0	1,36±0,06	13,9
A12	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10M	40,2±2,1	30,4±0,9	76,3±5,8	1,61±0,09	24,7

Do gráfico da variação do rendimento em estireno com o tempo de reacção (Figura 3.70), a variação de comportamento entre os carvões com diferentes tratamentos efectuados é bem visível para os primeiros minutos de reacção. Pode-se verificar a grande diferença entre os carvões oxidados em fase gasosa e os restantes, reflexo da diferença da quantidade de grupos activos nestes materiais. Com o decorrer da reacção vai havendo deposição de coque que vai alterar as características iniciais dos materiais, levando a uma menor diferença nos resultados obtidos ao fim de 5 h de reacção. Pode-se ainda observar que o rendimento em estireno com o decorrer da reacção sofre uma diminuição progressiva para os carvões oxidados em fase gasosa, enquanto que para os restantes, com excepção do oxidado com HNO<sub>3</sub>, apresenta um ligeiro aumento. A variação de massa do catalisador resultante da deposição de coque durante a reacção é maior no caso dos carvões oxidados em fase gasosa, o que será reflexo do maior volume de poros destes materiais. É interessante verificar que os materiais oxidados com plasma e HNO<sub>3</sub> têm menor variação de massa que o carvão original, apesar de terem volumes de poros semelhantes.

Outra conclusão que se pode tirar é que as camadas exteriores do catalisador não têm um papel relevante, visto que o carvão oxidado por plasma apresenta uma grande quantidade de grupos na superfície, e apresenta uma actividade inferior à do carvão original.

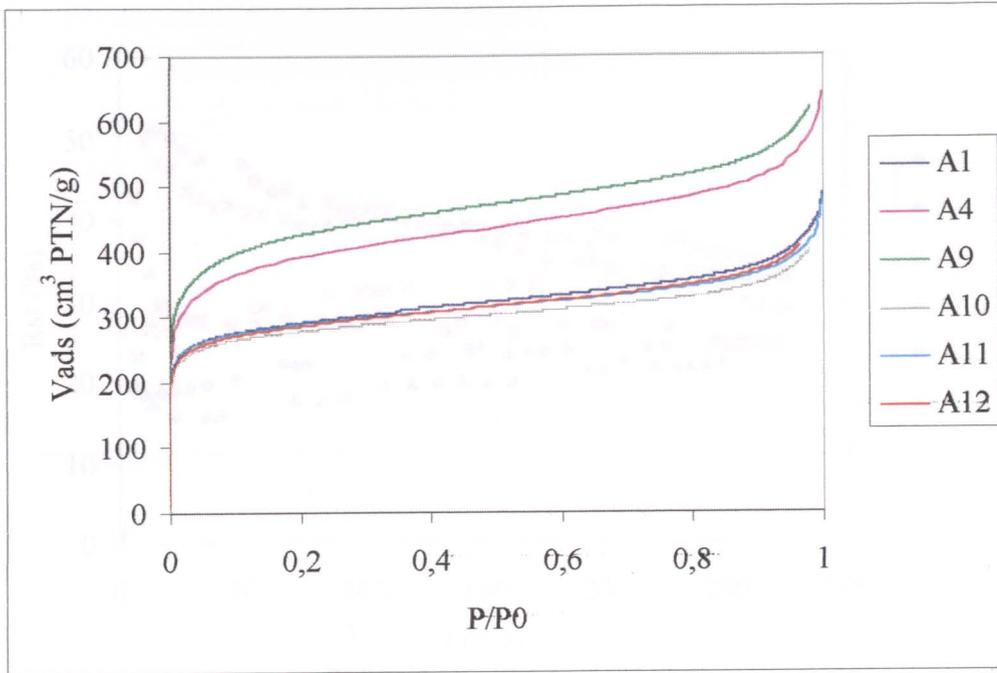


Figura 3.68 - Isotérmicas de N<sub>2</sub> a 77 K para o carvão ROX original e após diferentes tratamentos oxidantes.

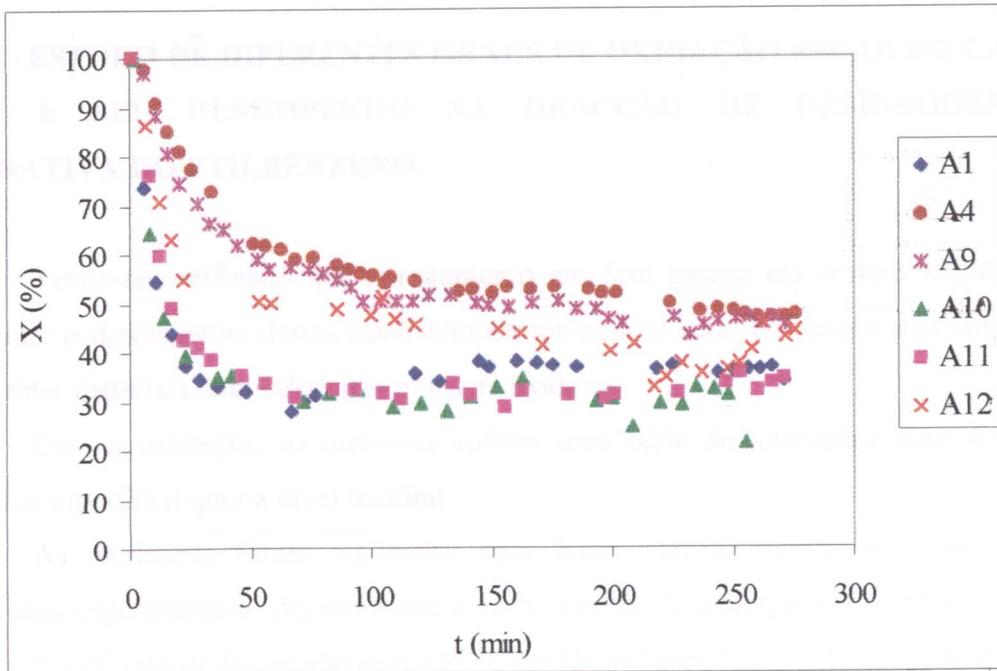


Figura 3.69 - Variação com o tempo de reacção da conversão de etilbenzeno para o carvão ROX sujeito a diferentes tratamentos oxidantes.

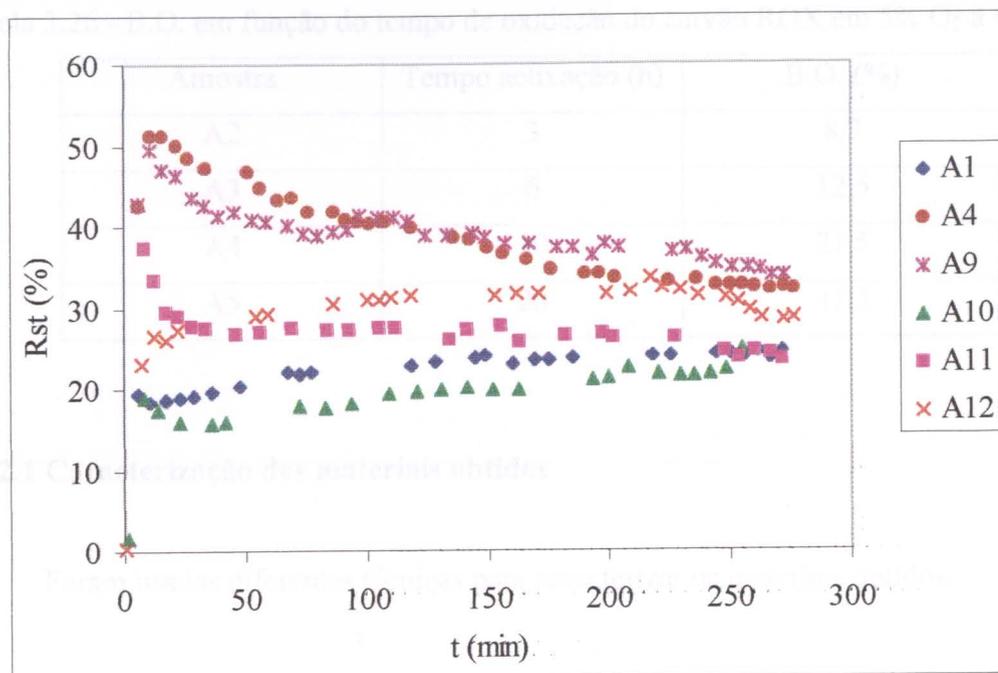


Figura 3.70 - Variação com o tempo de reação do rendimento em estireno para o carvão ROX sujeito a diferentes tratamentos oxidantes.

### 3.4.2 - ESTUDO DE DIFERENTES GRAUS DE OXIDAÇÃO EM AR DO CARVÃO ROX E SEU DESEMPENHO NA REACÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO ETILBENZENO.

Tendo-se verificado que o tratamento em fase gasosa era o mais eficiente para aumentar o desempenho destes catalisadores, fez-se uma série de tratamentos com 5% O<sub>2</sub> para obter materiais com diferentes graus de oxidação.

Com a oxidação, os materiais sofrem uma série de alterações quer a nível da química superficial quer a nível textural.

As oxidações foram realizadas num forno vertical tubular com as seguintes condições experimentais: Aquecimento a 10 °C/min desde a temperatura ambiente até 425 °C em 75 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub>, oxidação a 425 °C em 75 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub> + 25 cm<sup>3</sup>/min de ar. (5% O<sub>2</sub>) durante 3, 6, 10, ou 20 h, seguindo-se o arrefecimento até à temperatura ambiente em 75 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub>. Os B.O. (perda de massa por oxidação) obtidos encontram-se na Tabela 3.26 (na primeira coluna indica-se a referência de cada uma das amostras). Pode-se verificar, como era de esperar, o aumento do B.O. com o tempo de oxidação:

Tabela 3.26 - B.O. em função do tempo de oxidação do carvão ROX em 5% O<sub>2</sub> a 425 °C.

Amostra	Tempo activação (h)	B.O. (%)
A2	3	8,7
A3	6	12,5
A4	10	21,5
A5	20	41,5

### 3.4.2.1 Caracterização dos materiais obtidos

Foram usadas diferentes técnicas para caracterizar os materiais obtidos:

#### - Ensaio de análise imediata

Na Tabela 3.27 apresentam-se os resultados obtidos. Pode-se observar o aumento do teor em voláteis, denotando desde já o aumento dos grupos superficiais, com o aumento do grau de oxidação.

Tabela 3.27 - Análise imediata para o carvão ROX após diferentes graus de oxidação.

Amostra	Humidade (%)	Voláteis (%)	C <sub>fixo</sub> (%)	Cinzas (%)
A1	3,91	6,76	86,53	2,80
A2	1,06	10,13	85,59	3,26
A3	1,89	13,95	81,21	2,95
A4	1,77	17,75	77,72	2,75
A5	5,19	19,50	71,51	3,81

#### - Ensaio de análise elementar

Os resultados são apresentados na Tabela 3.28 em base isenta de humidade e de cinzas.

Com o aumento do grau de oxidação verifica-se o aumento da percentagem em oxigénio, com a conseqüente diminuição do teor em carbono. O teor em azoto praticamente não se altera.

Tabela 3.28 - Análise elementar em base isenta de humidade e de cinzas para o carvão ROX após diferentes graus de oxidação.

Amostra	C (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	O (wt%)	C (mol%)	H (mol%)	N (mol%)	O (mol%)
A1	95,23	0,40	0,48	3,89	92,14	4,63	0,40	2,83
A2	92,77	0,25	0,41	6,56	91,82	2,96	0,35	4,87
A3	90,96	0,28	0,45	8,31	90,11	3,34	0,38	6,17
A4	89,72	0,29	0,64	9,34	88,99	3,51	0,55	6,95
A5	86,34	0,31	0,54	12,82	86,25	3,68	0,46	9,60

### - XPS

Na Tabela 3.29 e 3.30 apresentam-se os resultados obtidos após a análise dos espectros de XPS obtidos para cada uma das amostras. As quantidades foram obtidas a partir das áreas dos picos correspondentes, dividindo-as pelos respectivos factores de sensibilidade (1,000 para o carbono, 2,850 para o oxigénio e 1,770 para o azoto).

A análise dos resultados de XPS denota o aumento do teor de oxigénio com o aumento do grau de oxidação, verificando-se o aumento de todos os grupos analisados, sendo os que sofrem o maior aumento os grupos ceto-enol, aumentando cerca de 4 vezes, seguindo-se os grupos carbonilo-quinona, que aumentam cerca de 2,5 vezes. A razão  $O_{ox}/C_{ox}$  mantém-se próxima de um, o que mostra a concordância entre a quantidade de grupos oxigenados obtidos pela análise quer do pico C 1s quer do pico O 1s.

O pico a 290,4 eV atribuído à transição  $\pi-\pi^*$  [112], com excepção da amostra original, diminui com o aumento do grau de oxidação. C. Hontoria-Lucas et al. [140], estudando os grupos superficiais em grafites oxidadas também verificaram que este pico diminuía com o aumento do grau de oxidação, chegando mesmo a desaparecer para tempos de oxidação superiores a 72 h. Neste trabalho, a amostra A10 que é a que tem maior quantidade de oxigénio na superfície externa também não apresenta o pico a 290,4 eV (ver Tabela 3.21). Este facto resulta do aumento da oxidação fazer diminuir o carácter aromático da superfície e consequentemente os electrões  $\pi$  deslocalizados na rede aromática responsáveis pelo pico a 290,4 eV [140].

Tabela 3.29 - Resultados de XPS para o pico C 1s, valores em percentagem da quantidade total.

Amostra	Energia de ligação (eV)					
	284,6 (C <sub>ar,al</sub> )	286,1 (COH)	286,4 (C <sub>CE</sub> )	287,6 (C=O)	288,7 (COOH)	290,4 (C <sub>shake up</sub> )
A1	80,81	1,71	1,98	2,40	0,63	5,99
A2	76,82	3,20	3,42	2,16	0	7,06
A3	75,02	3,41	3,84	2,00	0	6,19
A4	71,308	4,90	4,30	2,33	0	4,35
A5	66,127	4,60	7,40	3,30	0	3,10

Tabela 3.30 - Resultados de XPS para o pico O 1s e quantidades totais, valores em percentagem da quantidade total.

Amostra	Energia de ligação (eV)				O <sub>total</sub>	C <sub>total</sub>	O <sub>t</sub> /C <sub>t</sub>	O <sub>ox</sub> /C <sub>ox</sub>
	531,1 <sup>1</sup>	532,3 <sup>2</sup>	533,3 <sup>3</sup>	534,2 <sup>4</sup>				
A1	1,90	2,08	1,66	0,81	6,46	93,51	0,069	0,88
A2	2,57	1,38	3,38	0	7,33	92,67	0,079	0,84
A3	3,41	1,66	4,49	0	9,55	90,45	0,106	1,03
A4	4,605	2,18	6,06	0	12,83	87,17	0,147	1,11
A5	4,86	3,66	6,99	0	15,51	84,51	0,183	1,01

<sup>1-4</sup>: átomos de oxigénio dos grupos funcionais mais relevantes representados na Figura 3.61

### - Dessorção a temperatura programada (TPD)

Para os estudos de TPD usou-se cerca de 0,1 g de cada amostra, fazendo um aquecimento de 5 °C/min de 25°C até 1100 °C.

Observando os espectros de TPD (Fig. 3.71 e 3.72), e sabendo-se que os grupos funcionais existentes na superfície do carvão se decompõem termicamente originando CO e CO<sub>2</sub>, vê-se que a quantidade de grupos funcionais aumenta com o aumento do B.O.. Tendo em consideração que se obtém dos grupos carboxílicos CO<sub>2</sub> a baixa temperatura (373-673 K), dos grupos lactónicos CO<sub>2</sub> a alta temperatura (900 K), dos grupos fenólicos CO a baixas temperaturas (900 K), dos grupos carbonilo, quinona e éter CO a alta temperatura (1100 K) e dos anidridos carboxílicos CO a baixa temperatura (900 K) e CO<sub>2</sub>

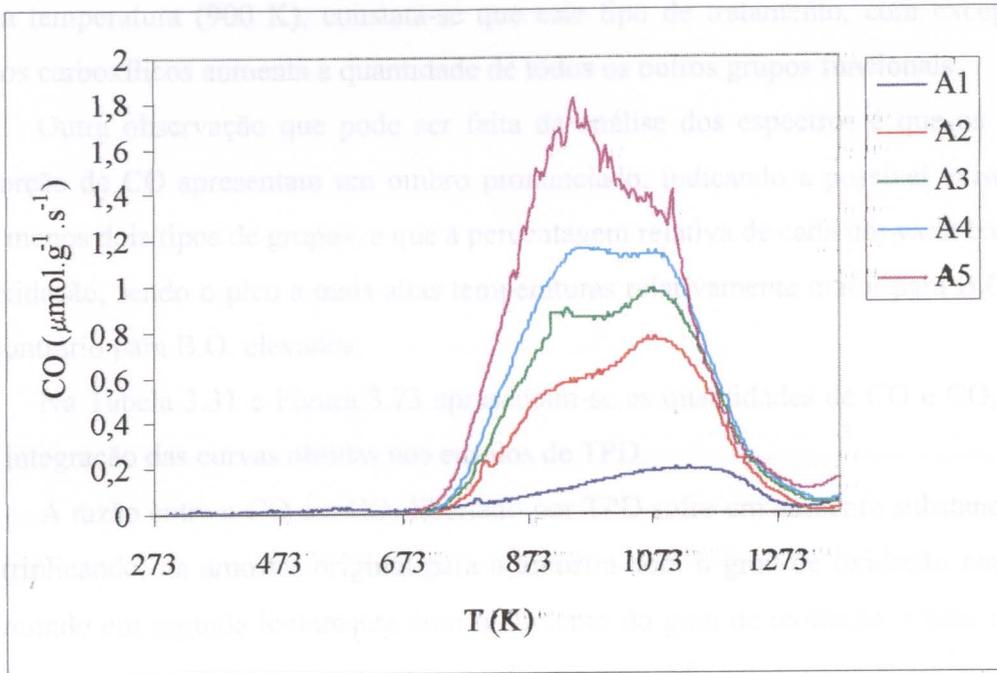


Figura 3.71 - Espectros de desorção de CO para o carvão ROX original e após diferentes graus de oxidação.

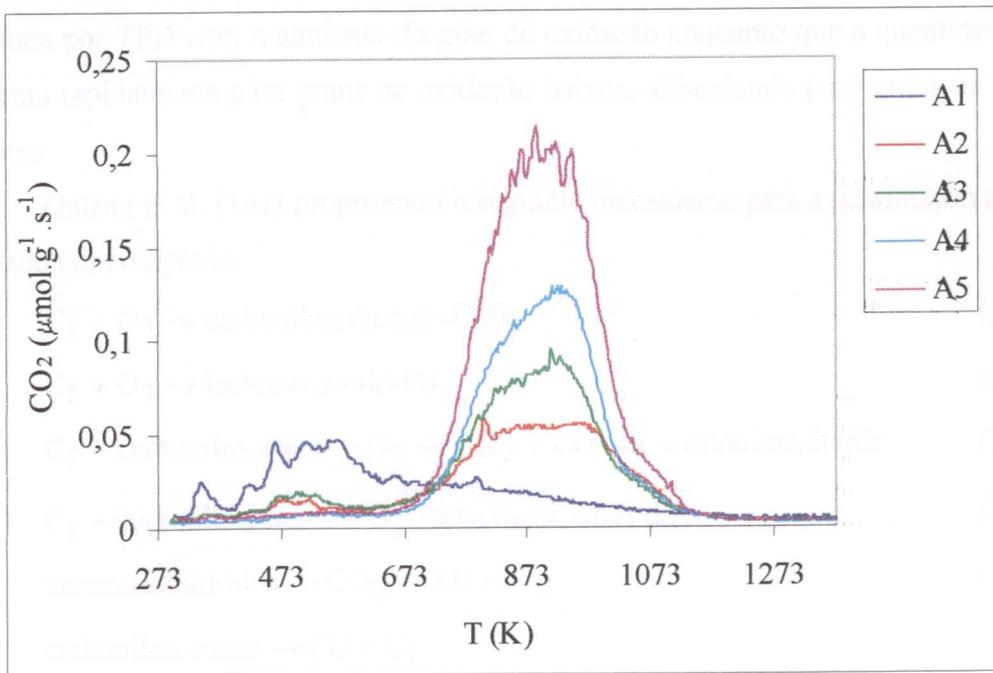


Figura 3.72 - Espectros de desorção de CO<sub>2</sub> para o carvão ROX original e após diferentes graus de oxidação.

a alta temperatura (900 K), constata-se que este tipo de tratamento, com excepção dos grupos carboxílicos aumenta a quantidade de todos os outros grupos funcionais.

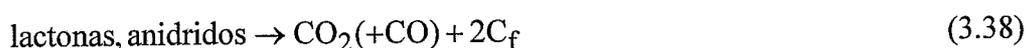
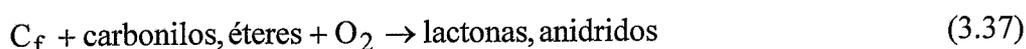
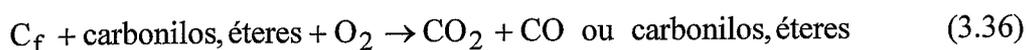
Outra observação que pode ser feita da análise dos espectros é que os picos de dessorção de CO apresentam um ombro pronunciado, indicando a possível existência de pelo menos dois tipos de grupos, e que a percentagem relativa de cada um varia com o grau de oxidação, sendo o pico a mais altas temperaturas relativamente maior para B.O. baixos e o contrário para B.O. elevados.

Na Tabela 3.31 e Figura 3.73 apresentam-se as quantidades de CO e CO<sub>2</sub>, obtidas pela integração das curvas obtidas nos ensaios de TPD.

A razão entre o CO e o CO<sub>2</sub> libertado por TPD sofre um aumento substancial, mais que triplicando, da amostra original para a amostra com o grau de oxidação mais baixo, diminuindo em seguida lentamente com o aumento do grau de oxidação. Otake e Jenkins [116] observaram um comportamento semelhante para diferentes graus de oxidação em ar de um carvão activado a partir de resina fenol-formaldeído, em que a razão CO/CO<sub>2</sub> aumentava muito inicialmente, estabilizando em seguida com uma ligeira tendência para diminuir com o aumento do grau de oxidação.

Da figura 3.73 observa-se um aumento praticamente linear da quantidade de CO<sub>2</sub> libertada por TPD com o aumento do grau de oxidação enquanto que a quantidade de CO aumenta rapidamente para graus de oxidação baixos, abrandando para graus de oxidação maiores.

Zhuang et al. [141] propuseram o seguinte mecanismo para a gasificação do carvão activado com oxigénio:



onde C<sub>f</sub> é um centro activo livre, tendo concluído que as reacções mais importantes eram a (3.34) e a (3.36). Os resultados obtidos no presente trabalho podem ser justificados pelas equações (3.34) a (3.39), embora se acrescente aos grupos carbonilo e éter os grupos fenóis que também têm um peso relevante. As reacções (3.38) e (3.39) que correspondem à decomposição dos grupos superficiais não são muito importantes uma vez que à

temperatura a que foram realizadas as oxidações (425 °C) os grupos superficiais são bastante estáveis. As reacções (3.34) e (3.36) são muito mais importantes que as (3.35) e (3.37) na medida em que por TPD se obtém muitos mais grupos que libertam CO (reacção (3.39)) do que CO<sub>2</sub> (reacção (3.38)), o que indica que se formam muitos mais grupos carbonilo, éter e fenóis (reacções (3.34) e (3.36)) do que lactonas e anidridos (reacções (3.35) e (3.37)). Como se pode observar da Tabela 3.31 obtém-se cerca de 10 vezes mais CO do que CO<sub>2</sub>, o que também é observado por outros autores [96,97,116].

Já se referiu que a forma dos espectros, nomeadamente do CO, varia com o grau de oxidação. Para graus de oxidação baixos o ombro a 1100 K (carbonilo, éter) aumenta mais do que o de 900 K (fenol e anidridos), o que indica a prevalência da equação (3.34). No entanto, à medida que a concentração de grupos carbonilo, éter e fenol aumenta na superfície, maior é a probabilidade de ocorrer a reacção (3.37). Esta origina lactonas e anidridos, o último dos quais é um dos responsáveis pelo pico de CO a 900 K, o que faz com que para graus de oxidação elevados se observe o maior aumento do ombro a 900 K em relação ao de 1100 K.

Tabela 3.31 - Quantidades de CO e CO<sub>2</sub> para os carvões sujeitos a diferentes tempos de oxidação em 5% O<sub>2</sub>.

Amostra	t <sub>oxidação</sub> (h)	CO <sub>2</sub> (μmol/g)	CO (μmol/g)	CO/CO <sub>2</sub>
A1	0	156	743	4,75
A2	3	214	3254	15,2
A3	6	265	3919	14,8
A4	10	351	4806	13,7
A5	20	534	6252	11,7

Sabendo-se que os grupos superficiais presentes num carvão activado libertam CO e/ou CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas, numa tentativa de dosear esses grupos, fizeram-se ensaios de TPD, para os carvões com diferentes graus de oxidação, em que a programação de temperatura inclui dois patamares de 1h, a 600 °C e a 750 °C. Nas Figuras 3.74 e 3.75 e na Tabela 3.32 apresentam-se os resultados obtidos.

Estas amostras foram preparadas noutra fase deste trabalho e as suas características são ligeiramente diferentes das amostras A1 a A4 em estudo, como se pode ver pelas quantidades totais de CO libertadas que nestas amostras são inferiores. No entanto usou-se

o mesmo nome (A1 a A4) pelo facto do tempo de activação ser o mesmo, e de nestes ensaios apenas se estar interessado em ver como evoluem percentualmente as quantidades de CO e CO<sub>2</sub> libertadas às diferentes temperaturas. Analisando as Figuras 3.74 e 3.75 vê-se que não se consegue separar totalmente os grupos só pela introdução de patamares de temperatura, pois os picos nunca chegam à linha de base. Esta observação realça o facto de os grupos presentes no carvão activado apresentarem uma gama alargada de energias de ligação para o mesmo tipo de grupo, que será função do local a que está ligado na superfície do carvão, a qual apresenta locais energeticamente diferentes [106,115]. Nos espectros de TPD podem-se distinguir três zonas: a zona 1 refere-se às substâncias desorvidas até ao fim do patamar a 600 °C (11000 s); a zona 2 refere-se às que saem até ao fim do patamar a 750 °C (11000 a 16000 s); e a zona 3 às que saem acima dos 750 °C (16000 a 20000 s). Assim, e de uma forma um pouco grosseira, poder-se-ia dizer que os picos obtidos são preferencialmente constituídos: por anidridos carboxílicos na zona 1, por fenóis na zona 2 e por carbonilos-quinona na zona 3, no caso do CO e por anidridos carboxílicos na zona 1 e por lactonas na zona 2, no caso do CO<sub>2</sub>. Na realidade a zona 1 do CO deverá incluir muitos fenóis, pois se fossem só anidridos, e assumindo que estes originam quantidades equimolares de CO e CO<sub>2</sub>, a quantidade de CO<sub>2</sub> na zona 1 do CO<sub>2</sub> deveria ser maior. Na amostra A1 observa-se na zona 1 do espectro de CO<sub>2</sub>, a existência de um pico a baixas temperaturas correspondente aos ácidos carboxílicos. Na Tabela 3.32 observa-se que a quantidade de todos os grupos vai aumentando com o grau de oxidação, mas que percentualmente no caso do CO o pico na zona 2 praticamente estabiliza, o pico na zona 3 diminui e o pico na zona 1 aumenta, enquanto que no CO<sub>2</sub> as percentagens não sofrem variações significativas. A observação de que o pico da zona 1 do CO, que inclui os anidridos, ser o único que aumenta percentualmente com o B.O., vem reforçar a justificação de que a reacção (3.37) poderá ter alguma importância para graus de oxidação elevados.

Tabela 3.32 - Quantidades de CO e CO<sub>2</sub> usando uma programação com patamares de temperatura para o carvão ROX sujeito a diferentes tempos de oxidação em 5% O<sub>2</sub>.

Amostra	Zona 1 (0-11000 s)		Zona 2 (11000-16000 s)		Zona 3 (16000-20000 s)		Total	
	CO	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
A1 (μmol/g) (%)	222 (37,2)	157 (90,2)	162 (27,1)	13 (7,5)	213 (35,7)	3,6 (2,1)	597	174
A2 (μmol/g) (%)	590 (25,8)	137 (60,5)	1058 (46,3)	60 (30,0)	637 (27,9)	2,9 (1,5)	2285	226
A3 (μmol/g) (%)	812 (27,8)	177 (68,9)	1330 (45,5)	76 (29,7)	787 (26,9)	4,7 (1,8)	2926	257
A4 (μmol/g) (%)	1143 (30,3)	238 (69,9)	1730 (45,9)	98 (28,7)	901 (23,9)	6,0 (1,8)	3770	341

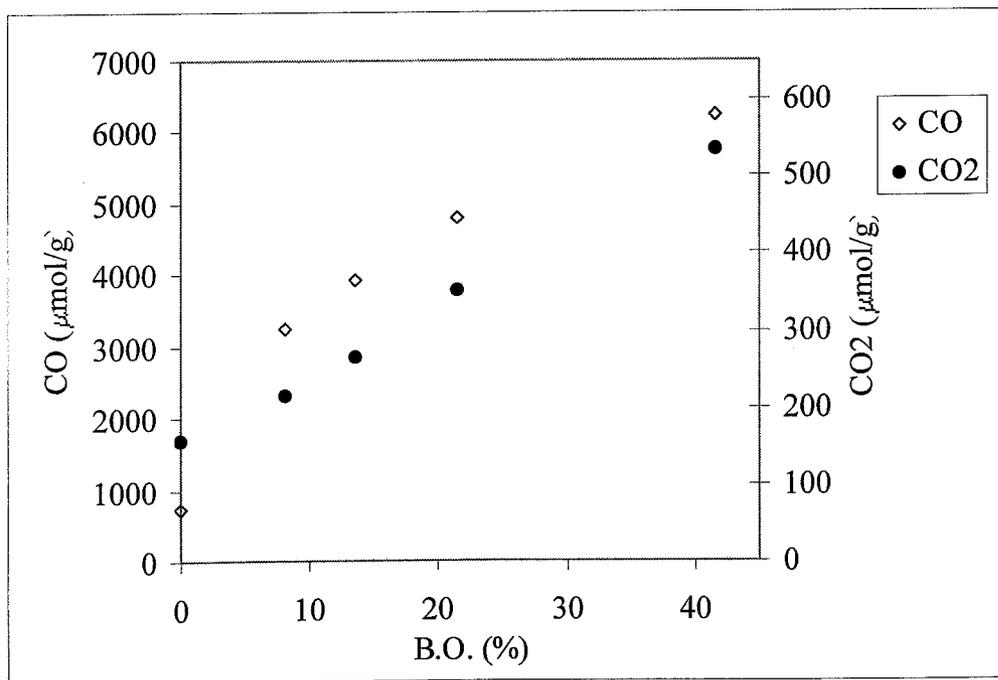


Figura 3.73 - Representação gráfica das quantidades de CO e CO<sub>2</sub> libertadas por TPD em função do B.O..

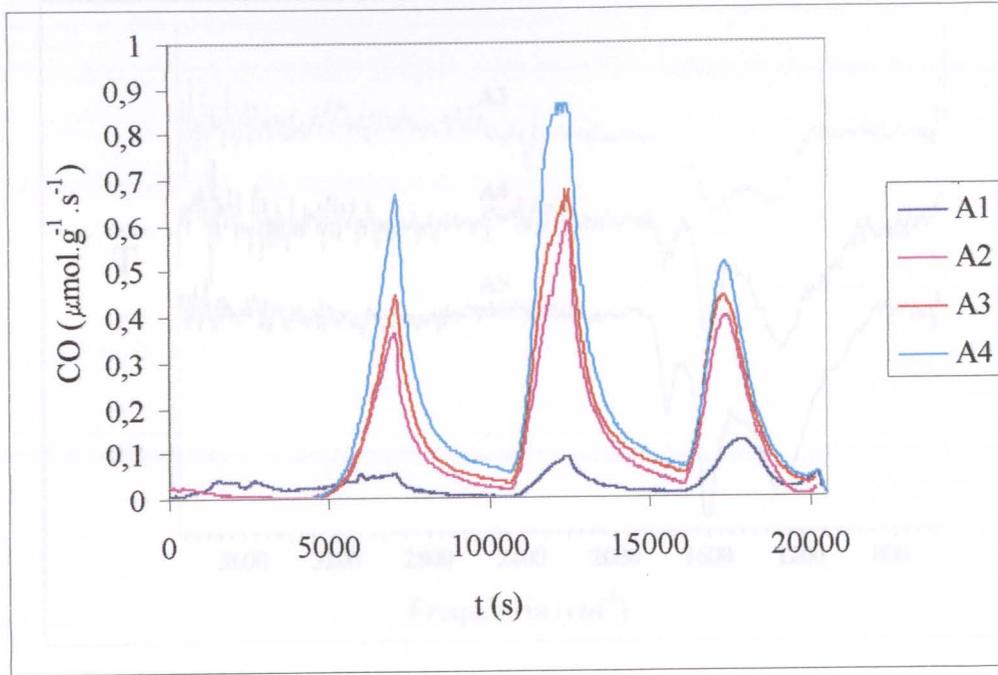


Figura 3.74 - Espectros de desorção de CO usando uma programação com patamares de temperatura para o carvão ROX sujeito a diferentes tempos de oxidação em 5%  $\text{O}_2$ .

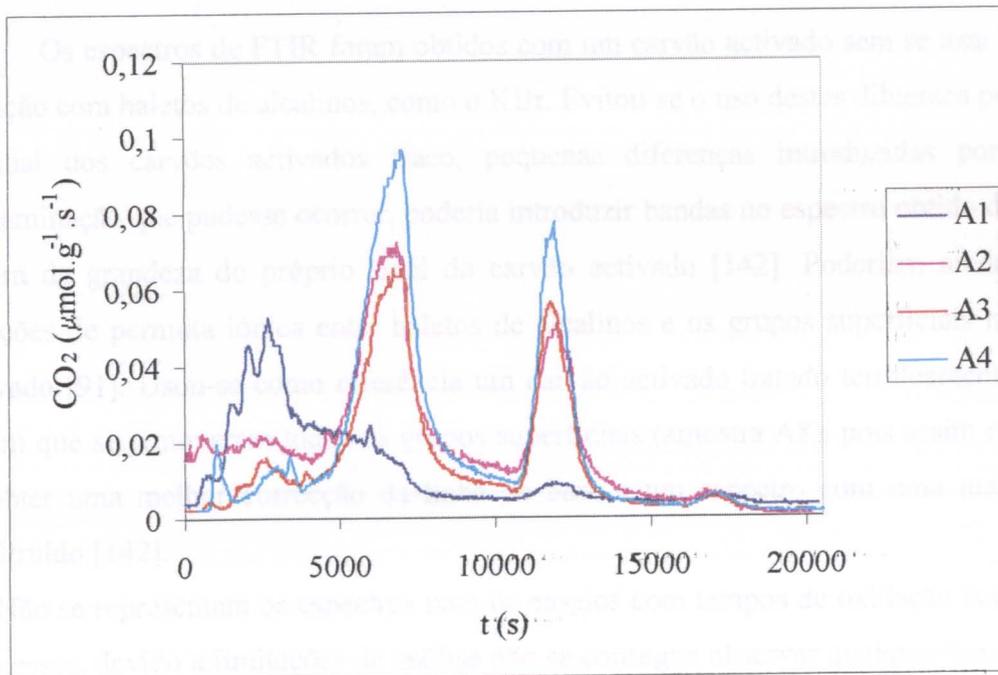


Figura 3.75 - Espectros de desorção de  $\text{CO}_2$  usando uma programação com patamares de temperatura para o carvão ROX sujeito a diferentes tempos de oxidação em 5%  $\text{O}_2$ .

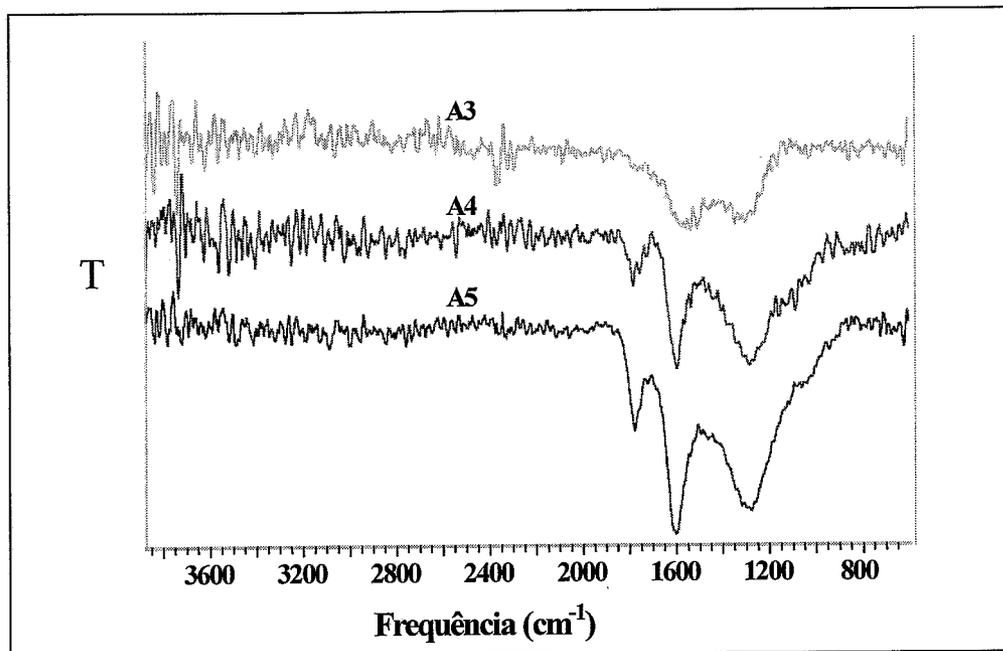


Figura 3.76 - Espectros de DRIFTS para o carvão ROX após diferentes graus de oxidação.

#### - Ensaios de FTIR

Os espectros de FTIR foram obtidos com um carvão activado sem se usar qualquer diluição com haletos de alcalinos, como o KBr. Evitou-se o uso destes diluentes pois sendo o sinal dos carvões activados fraco, pequenas diferenças introduzidas por alguma contaminação que pudesse ocorrer, poderia introduzir bandas no espectro obtido da mesma ordem de grandeza do próprio sinal do carvão activado [142]. Poderiam ainda ocorrer reacções de permuta iónica entre haletos de alcalinos e os grupos superficiais no carvão activado [91]. Usou-se como referência um carvão activado tratado termicamente a 1100 °C em que se removeram todos os grupos superficiais (amostra A8), pois assim consegue-se obter uma melhor correcção da linha de base e um espectro com uma maior razão sinal/ruído [142].

Não se representam os espectros para os ensaios com tempos de oxidação baixos, pois para esses, devido a limitações de análise não se consegue observar qualquer banda, e só a partir do ensaio com 6 h de oxidação se conseguem visualizar as bandas de absorção no infravermelho. Os resultados obtidos estão representados na Figura 3.76. Da análise dos espectros de DRIFTS obtidos, e de acordo com os resultados da literatura apresentados na secção 1.2, pode-se observar o aumento da banda a 1750  $\text{cm}^{-1}$  associada ao estiramento da

ligação C=O em grupos lactona e anidrido carboxílico, o aumento da banda a  $1600\text{ cm}^{-1}$  associada aos grupos quinona e grupos ceto-enol, e o aumento de uma banda larga entre  $1100$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  associada aos estiramentos da ligação C-O em grupos éter, fenol, lactona e anidrido carboxílico. Na maioria dos trabalhos publicados em que se estudam materiais de carbono por infravermelho também só se encontram estas 3 bandas [93-99].

### - Neutralização selectiva

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.33 e na Figura 3.77. Pode-se observar que os grupos anidridos carboxílicos (neste ensaio são detectados como ácidos carboxílicos pois os anidridos carboxílicos hidrolisam em fase aquosa), lactonas e fenóis aumentam com o aumento do grau de oxidação, bem como o carácter ácido dos materiais.

Tabela 3.33 - Resultados das titulações de Boehm para os carvões sujeitos a diferentes tempos de oxidação em 5% O<sub>2</sub>.

Amostra	t <sub>oxidação</sub> (h)	Carboxílicos (mmol/g)	Lactonas (mmol/g)	Fenóis (mmol/g)	basicidade (mmol/g)
A1	0	0,02	0,079	0,009	0,498
A2	3	0,270	0,128	0,150	0,498
A3	6	0,334	0,160	0,602	0,398
A4	10	0,578	0,168	0,749	0,298
A5	20	0,708	0,384	0,898	0,304

### - Comparação entre as diferentes técnicas

Na Tabela 3.34 apresenta-se a comparação entre as percentagens em massa de oxigénio obtidas por análise elementar, a partir das quantidades de CO e CO<sub>2</sub> desorvidas por TPD e por XPS. Observa-se que, com excepção do carvão original, os valores obtidos por análise elementar e por TPD são praticamente coincidentes. Este resultado revela uma das vantagens do TPD, por ser uma técnica em que todo o oxigénio é quantificado. Resultados semelhantes foram observados por outros autores [81,135].

Os valores obtidos por XPS são sempre superiores aos obtidos por análise elementar. Este facto justifica-se por a técnica de XPS, além de ser semiquantitativa (não lê o hidrogénio),

corresponder somente às primeiras 10 a 20 camadas atômicas a partir da superfície, o que indica que estes materiais apresentam maior quantidade de grupos na parte exterior do que no interior. Este resultado foi observado por outros autores [79,113]. Em qualquer dos casos o teor de oxigênio aumenta com o B.O..

Outra comparação que pode ser feita é entre a percentagem em massa de voláteis obtida nos ensaios de análise imediata e a obtida a partir das quantidades de CO e CO<sub>2</sub> desorvidas por TPD. Analisando a Tabela 3.35, observa-se que, com exceção do carvão original, os valores obtidos são praticamente coincidentes. Este facto leva-nos a concluir que para os carvões oxidados em ar, a quantidade de voláteis corresponde às quantidades de CO e CO<sub>2</sub> obtidas por TPD. Para confirmar este facto, fez-se um ensaio de TG em N<sub>2</sub> com a mesma programação de temperatura do TPD, em que se usou o carvão oxidado durante 10 h (A4). A comparação entre o resultado obtido por TPD e por TG encontra-se na Figura 3.78, podendo-se confirmar a veracidade do que foi referido. Já foi mencionado que nas amostras oxidadas em fase gasosa não se obtém água por TPD, ao contrário das oxidadas em fase líquida. Para estas os voláteis também incluem a água.

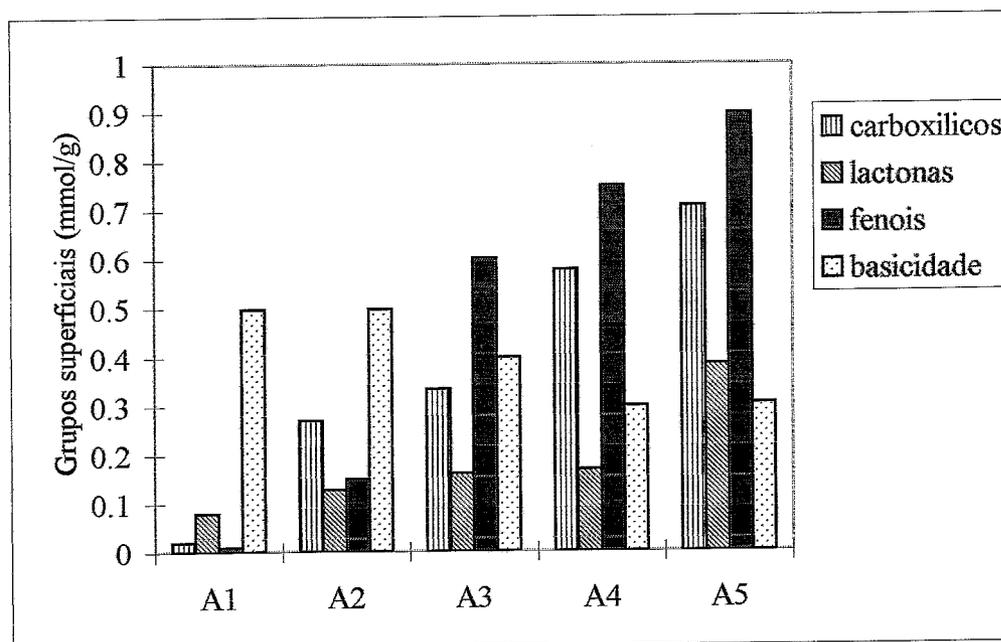


Figura 3.77 - Resultados das titulações de Boehm para o carvão ROX original e após diferentes graus de oxidação.

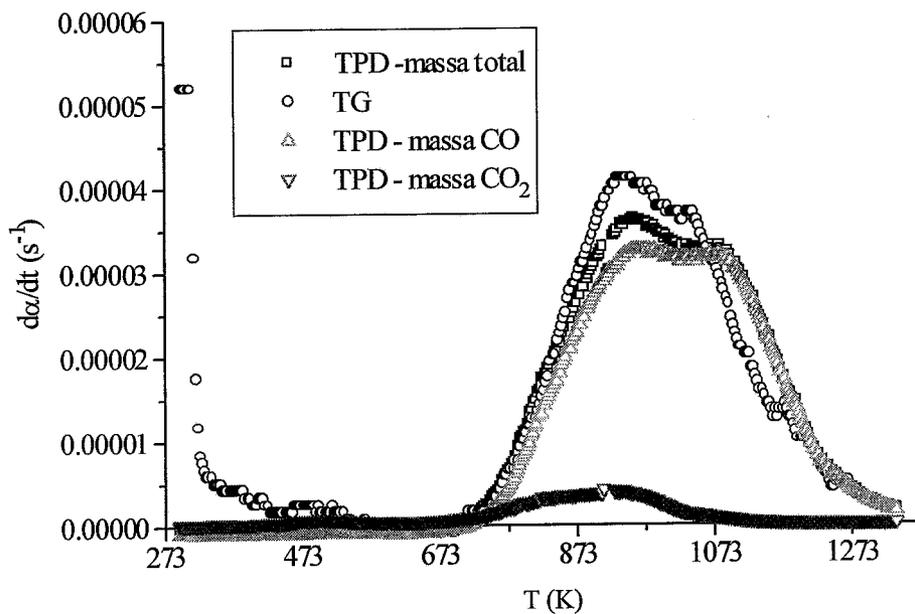


Figura 3.78 – Comparação entre as velocidades de perda de massa em TPD e TG em função da temperatura.

Tabela 3.34 - Percentagem em massa de oxigênio.

Amostra	t <sub>oxidação</sub> (h)	An. Elementar	TPD	XPS
A1	0	3,89	1,90	8,43
A2	3	6,56	6,63	9,54
A3	6	8,31	8,01	12,34
A4	10	9,34	9,91	16,41
A5	20	12,82	13,18	19,66

Tabela 3.35 - Percentagem em massa de voláteis e grupos superficiais.

Amostra	t <sub>oxidação</sub> (h)	An. imediata	TPD
A1	0	6,76	2,77
A2	3	10,13	10,05
A3	6	13,95	12,14
A4	10	17,75	15,00
A5	20	19,50	19,86

Quanto aos grupos presentes, todas as técnicas usadas, XPS, TPD, FTIR e titulações de Bohem, deram um aumento de todos os grupos com o aumento da percentagem em B.O..

Segundo um procedimento idêntico ao de Rivin [79], podem-se obter as quantidades dos diferentes grupos superficiais usando as titulações de Boehm e os resultados de TPD. Assim, assumindo que apenas os ácidos carboxílicos, lactonas e anidridos carboxílicos libertam  $\text{CO}_2$ , e apenas os grupos fenóis, carbonilo e anidridos carboxílicos libertam  $\text{CO}$  nos ensaios de TPD, podem-se obter as quantidades dos diferentes grupos pelo seguinte procedimento:

Ácidos Carboxílicos: titulados por  $\text{NaHCO}_3$

Anidridos Carboxílicos:  $\frac{1}{2}$  dos ácidos carboxílicos, visto que nos carvões oxidados com 5%  $\text{O}_2$  não existem ácidos carboxílicos, e que estes resultam da hidrólise dos anidridos carboxílicos.

Lactonas:  $\text{CO}_2$  (TPD) – anidridos carboxílicos

Fenóis: titulados com  $\text{NaOH} - \text{CO}_2$  (TPD)

Carbonilos:  $(\text{CO}_2 + \text{CO})$  (TPD) – titulados com  $\text{NaOH} - \text{Anidridos carboxílicos}$

Assim obtém-se os resultados na Tabela 3.36, podendo-se observar que os grupos mais abundantes são os grupos carbonilo.

Tabela 3.36 – Quantidades dos grupos presentes na superfície dos carvões sujeitos a diferentes tempos de oxidação em 5%  $\text{O}_2$ , segundo o método de Rivin.

Amostra	$T_{\text{oxidação}}$ (h)	Anidridos (mmol/g)	Lactonas (mmol/g)	Fenóis (mmol/g)	Carbonilo (mmol/g)
A1	0	0,01	0,146	0	0,733
A2	3	0,135	0,079	0,334	2,785
A3	6	0,167	0,098	0,831	2,921
A4	10	0,289	0,062	1,144	3,373
A5	20	0,354	0,180	1,456	4,442

As titulações de Boehm, como já foi referido na secção 1.2, são uma técnica sujeita a várias fontes de erro, e sobretudo apenas se consegue titular cerca de metade do oxigénio total determinado por análise elementar [87,89,90]. Assim, os resultados apresentados na Tabela 3.33 apenas nos dão uma ideia da distribuição da força ácida dos grupos presentes

na superfície do carvão activado, podendo-se determinar o número de grupos com um pKa menor que cada um dos pKa's dos ácidos conjugados das bases utilizadas, mas não se consegue informação da estrutura química ou concentração de um determinado grupo funcional [91]. Os resultados obtidos pelo método de Rivin apresentados na Tabela 3.36 também têm que ser vistos com algumas reservas, uma vez que este método combina as titulações de Boehm com os resultados de TPD. Analisando as tabelas 3.33 e 3.36 podem-se observar de facto discrepâncias entre os valores obtidos por cada um dos métodos. A fonte de erro deverá ser proveniente dos resultados obtidos nas titulações de Boehm pelas razões já expostas.

Os estudos de FTIR foram realizados para analisar qualitativamente os grupos superficiais. Seria complicado fazer uma análise quantitativa devido quer a problemas experimentais quer ainda pelo facto das bandas de absorção obtidas serem resultantes de contribuições de diferentes grupos funcionais. Praticamente todos os estudos na literatura apenas usam os resultados de infravermelho para análises qualitativas, embora já tenha havido tentativas de fazer análises quantitativas [142].

Neste trabalho a banda a  $1600\text{ cm}^{-1}$  foi interpretada como resultante dos grupos carbonilo-quinona, podendo ainda incluir os grupos ceto-enol. De forma a justificar esta opção podem-se apresentar os resultados de FTIR realizados para a amostra A5 (ROX 0.8 oxidado com 41,5 % B.O.) antes e após o tratamento com NaOH, usado nas titulações de Boehm. Nas amostras tratadas com NaOH há formação de sais de sódio com os grupos carboxílicos cujas bandas de absorção passam a ser  $1600\text{ cm}^{-1}$  (vibração assimétrica de  $\text{COO}^-$ ) e  $1380\text{ cm}^{-1}$  (vibração simétrica de  $\text{COO}^-$ ) [92,93], observando-se o desaparecimento da banda a  $1750\text{ cm}^{-1}$  (ver Figura 3.79). Os grupos carbonilo-quinona não são titulados pelo NaOH, devendo a sua banda característica manter-se, a qual não poderá ser a de  $1750\text{ cm}^{-1}$ , mas sim a de  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

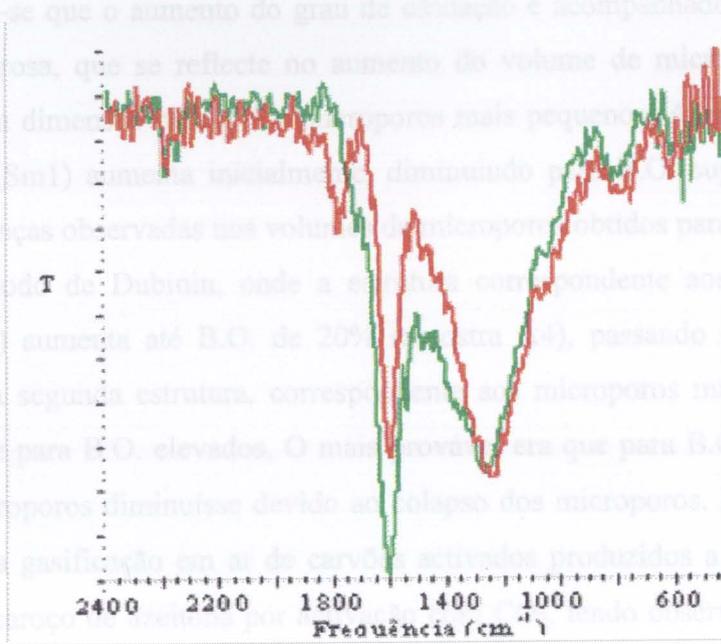


Figura 3.79 – Ensaio de FTIR para a amostra A5 antes (vermelho) e após (verde) neutralização com NaOH.

### - Características físicas dos carvões obtidos

As propriedades físicas dos materiais foram determinadas a partir das isotérmicas de adsorção de  $N_2$  a 77 K. As isotérmicas estão representadas na Figura 3.80, e os resultados da sua análise na Tabela 3.37.

Tabela 3.37 - Características texturais para o carvão ROX original e após diferentes graus de oxidação.

material	$W_0$ ( $cm^3/g$ )	$S_{me}$ ( $m^2/g$ )	$W_{01}$ ( $cm^3/g$ )	$W_{02}$ ( $cm^3/g$ )	L1 (nm)	$S_{m1}$ ( $m^2/g$ )
A1	0,372	126	0,347	0,029	0,9	763
A2	0,442	150	0,403	0,036	1,1	768
A3	0,497	149	0,450	0,045	1,2	750
A4	0,537	167	0,459	0,083	1,4	680
A5	0,575	173	0,445	0,146	1,6	556

Observa-se que o aumento do grau de oxidação é acompanhado pelo alargamento da estrutura porosa, que se reflecte no aumento do volume de microporos, na área de mesoporos, e na dimensão média dos microporos mais pequenos. A área dos microporos mais estreitos ( $S_{m1}$ ) aumenta inicialmente, diminuindo para B.O. superiores a 8%. De referir as diferenças observadas nos volumes de microporos obtidos para as duas estruturas segundo o método de Dubinin, onde a estrutura correspondente aos microporos mais pequenos ( $W_{01}$ ) aumenta até B.O. de 20% (amostra A4), passando depois a diminuir, enquanto que a segunda estrutura, correspondente aos microporos mais largos aumenta acentuadamente para B.O. elevados. O mais provável era que para B.O. mais elevados o volume de microporos diminuísse devido ao colapso dos microporos. Rodríguez-Reinoso [143] estudou a gasificação em ar de carvões activados produzidos a partir de casca de amêndoa e de caroço de azeitona por activação com  $CO_2$ , tendo observado que o volume de microporos aumentava para B.O. até cerca de 20%, diminuindo drasticamente em seguida e que o volume de mesoporos aumentava até 40 % de B.O., diminuindo para conversões superiores.

### 3.4.2.2 - Resultados cinéticos.

As condições experimentais usadas para todos os ensaios foram:

Temperatura de reacção:	350 °C
Caudal de etilbenzeno:	6 $\mu$ l/min
Caudal de ar:	50 $cm^3$ /min
Massa de carvão:	0,200 g
Tempo de reacção:	5 h

Na Tabela 3.38 e nas Figuras 3.81 a 3.83 apresentam-se alguns dos resultados cinéticos obtidos neste estudo.

Pode-se observar que a conversão (X) aumenta com o aumento do grau de oxidação, enquanto que o rendimento relativo (S) se mantém praticamente constante. Embora as propriedades texturais contribuam para o aumento da conversão de etilbenzeno, dado que com o aumento do grau de oxidação se observa um aumento da área mesoporosa, bem assim como o alargamento do tamanho de microporos, o factor mais importante deve-se ao aumento dos grupos superficiais, tal como se verá posteriormente.

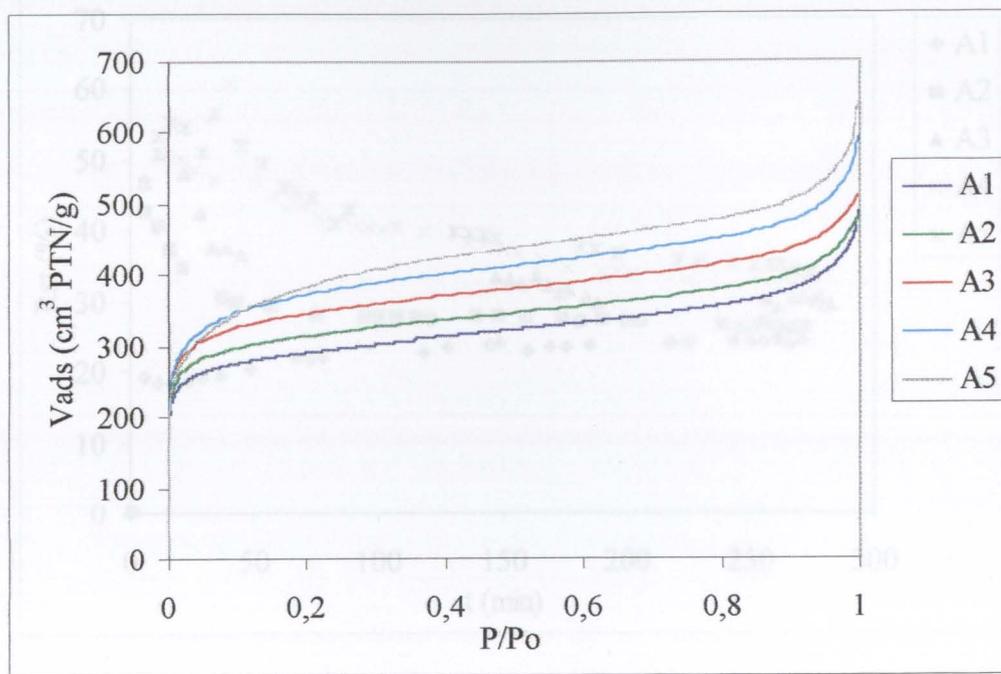


Figura 3.80 - Isotérmicas de N2 a 77 K para o carvão ROX original e após diferentes graus de oxidação.

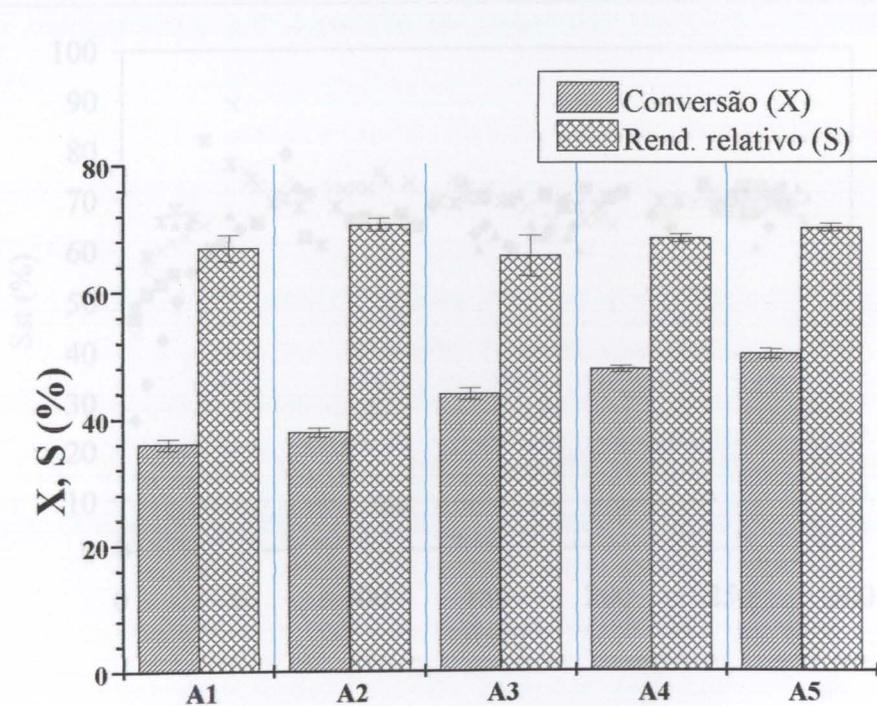


Figura 3.81 - Resultados de conversão e rendimento relativo para a DOE para os carvões sujeitos a diferentes tempos de oxidação em 5% O<sub>2</sub>.

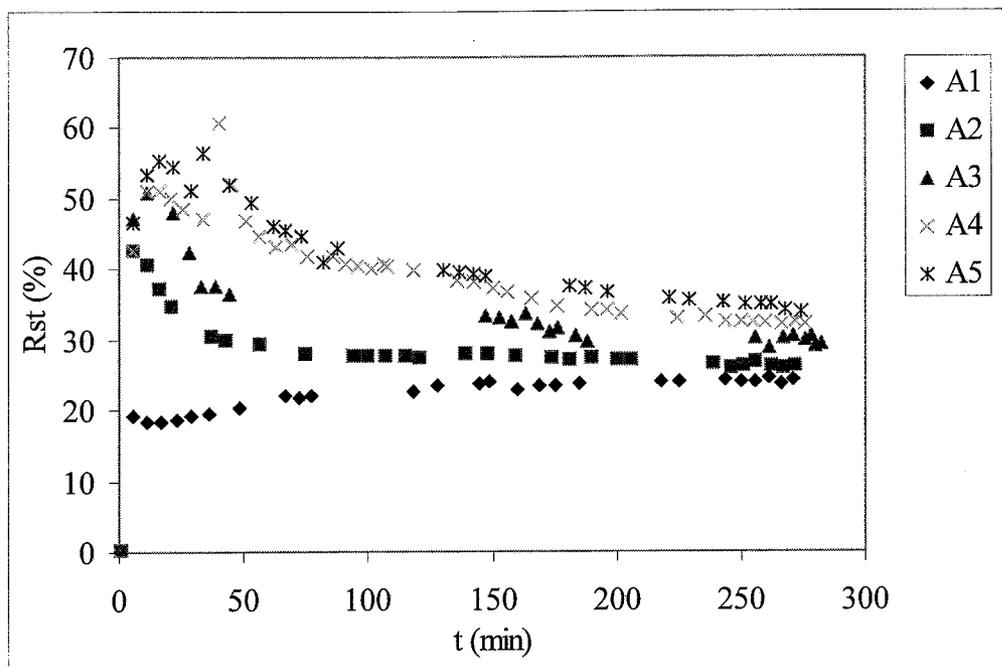


Figura 3.82 - Variação com o tempo de reacção do rendimento em estireno para os carvões sujeitos a diferentes tempos de oxidação em 5% O<sub>2</sub>.

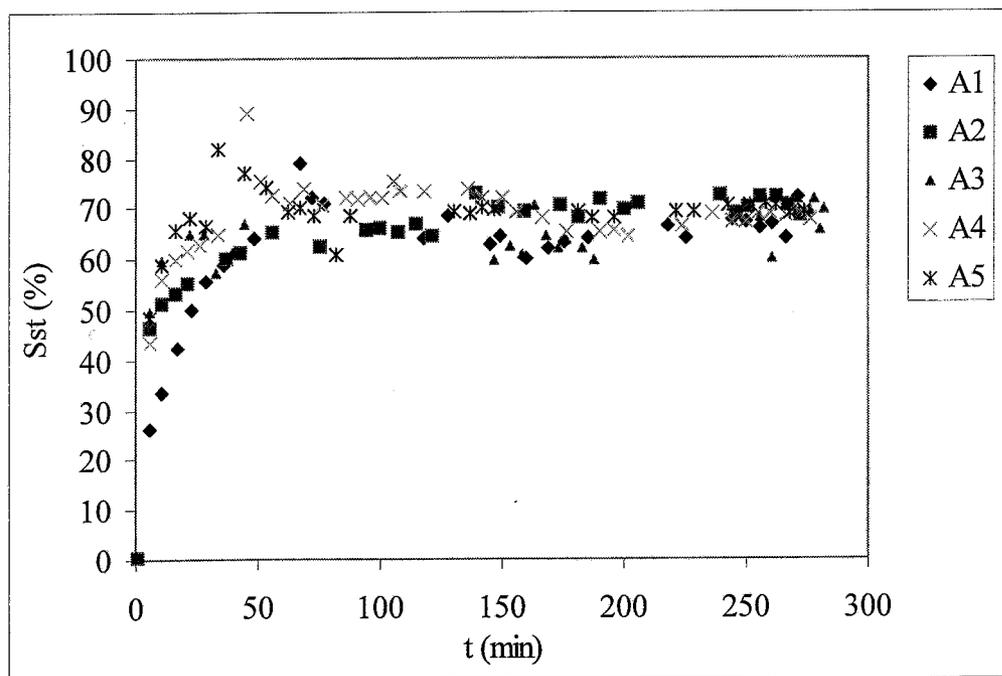


Figura 3.83 - Variação com o tempo de reacção do rendimento relativo em estireno para os carvões sujeitos a diferentes tempos de oxidação em 5% O<sub>2</sub>.

Tabela 3.38 - Resultados cinéticos para os carvões sujeitos a diferentes tempos de oxidação em 5% O<sub>2</sub>.

Amostra	t <sub>oxidação</sub> (h)	X (%)	R <sub>st</sub> (%)	S <sub>st</sub> (%)	a (μmol.g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Δm (%)
A1	0	36,0±0,9	24,1±0,2	66,9±2,1	1,47 ±0,03	21,8
A2	3	37,8±0,7	26,6±0,3	70,5±1,0	1,55±0,03	29,7
A3	6	43,7±0,9	28,6±0,8	65,5±3,2	1,75±0,03	31,7
A4	10	47,6±0,5	32,7±0,6	68,3±0,6	1,96±0,02	32,8
A5	20	50,0±0,8	34,9±0,6	69,9±0,6	2,06±0,03	34,9

Analisando a variação do rendimento em função do tempo de reacção (Fig. 3.82), observa-se que, enquanto que para o carvão original o rendimento aumenta ligeiramente nos instantes iniciais, mantendo-se depois praticamente constante, nos oxidados observa-se um rendimento elevado no início da reacção, decrescendo em seguida, sendo esse decréscimo maior para carvões com B.O. menores. Este facto deverá estar associado à estrutura porosa dos materiais, a qual vai alargando com o aumento do B.O., sendo mais fácil o bloqueamento por deposição de coque dos materiais com tamanhos de poros menores.

A variação de massa nos carvões durante a reacção devido à deposição de coque vai aumentando com o grau de oxidação dos carvões estudados, reflexo do aumento do volume de microporos.

Com este tipo de ensaios pode-se concluir que o aumento do grau de oxidação aumenta os grupos superficiais do carvão, mas não nos permite verificar quais os grupos importantes para a reacção em estudo.

Com as amostras A1 a A5 realizaram-se ensaios cinéticos sem a presença de oxigénio. O que se observou foi que inicialmente havia produção de estireno, a qual baixava rapidamente para valores residuais. Quanto mais oxigénio tinha a amostra maior era a produção inicial de estireno. Este resultado indica que o oxigénio presente no carvão activado participa na reacção de DOE, mas que é desactivado (mais provavelmente reduzido). Se se voltar a oxidar o catalisador fazendo passar ar e se se repetir o ensaio, observava-se novamente a produção inicial de estireno. Alkhozov et al. [63] observaram um comportamento semelhante fazendo pulsos consecutivos de EB+N<sub>2</sub>, verificando que a actividade ia até zero. No presente trabalho ao fim de 5 h de ensaio ainda se observava a

produção de pequenas quantidades de estireno (< 1%). Pensa-se que este estireno poderá ser proveniente de alguma desidrogenação directa que possa ocorrer. Na realidade, fazendo ensaios a 600 °C, observou-se claramente a produção de estireno, resultante de desidrogenação directa. Nesses ensaios a química superficial não era importante uma vez que a amostra A4 (com muitos grupos superficiais) e a amostra A8 (sem grupos superficiais) deram os mesmos resultados: conversões à volta de 25%, rendimentos relativos de cerca de 75% para o estireno, 6% para o benzeno, 7% para o tolueno e ainda algum metano/etano. O carvão activado após reacção manteve as suas propriedades texturais e de química superficial como se viu por análise da isotérmica de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K e ensaio de TPD, respectivamente.

### 3.4.2.3 - Estudo de alguns dos materiais após reacção

No final da reacção todos os materiais foram recuperados, para a realização de alguns testes complementares. Nas Figuras 3.84 e 3.85 e na Tabela 3.39 apresentam-se os resultados obtidos por TPD. O facto a realçar é a diminuição das diferenças observadas entre os materiais após reacção, relativamente aos materiais sem reacção. Este facto poderá estar associado ao "coque oxigenado" depositado, que terá características semelhantes em todos os casos, originando também ele CO e CO<sub>2</sub>.

Se se compararem os espectros de TPD das Figuras 3.84 e 3.85 com os das Figuras 3.71 e 3.72, pode observar-se que os tipos de grupos nos catalisadores após reacção são diferentes dos originais. As principais diferenças são o grande aumento dos grupos que originam CO<sub>2</sub> (anidridos e lactonas) e o facto de no espectro do CO o pico dominante ser o de baixas temperaturas (900 K) correspondente aos anidridos e fenóis, observando-se a diminuição do pico a altas temperaturas (1100 K) atribuído aos grupos carbonilo-quinona para todos os materiais excepto para a amostra original. Este facto pode justificar a diminuição do rendimento em estireno com o tempo de reacção para os materiais oxidados, uma vez que a quantidade de grupos carbonilo-quinona (que são os centros activos para a DOE) diminui com o tempo de reacção. No caso do carvão original (amostra A1), o rendimento em estireno aumenta pois neste a quantidade de grupos carbonilo-quinona é maior no material final do que no original.

Na Figura 3.86 apresentam-se os espectros de XPS da região O 1s para a amostra A4 antes e depois da reacção, podendo-se observar que no carvão após reacção há um aumento acentuado do pico a 533,5 eV que resulta da contribuição dos anidridos, lactonas

e grupos ceto-enol. Este resultado está de acordo com os de TPD (aumento predominantemente dos grupos que originam CO a baixas temperaturas (900 K) e CO<sub>2</sub>, ou seja sobretudo dos grupos anidridos, lactonas e fenóis). No estudo da DOE por catalisadores ácidos quer Cadus et al. em catalisadores de alumina [43], quer Schraut et al. em catalisadores de fosfato de zircónio [42], verificaram por XPS que o coque depositado ao longo da reacção apresentava um aumento preferencial do pico do O 1s a 533,7 eV. Os referidos autores atribuíram este pico aos grupos carbonilo, o que não é correcto de acordo com os resultados da literatura [109, 111].

Na secção 3.5 far-se-á um estudo mais exaustivo dos materiais após reacção.

Tabela 3.39 - Quantidades de CO e CO<sub>2</sub> obtidas por TPD, para o carvão ROX original e após diferentes graus de oxidação, após reacção.

Amostra	t <sub>oxidação</sub> (h)	CO (μmol/g)	CO <sub>2</sub> (μmol/g)
A1	0	3846	847
A2	3	4489	1057
A3	6	4932	1228
A4	10	4846	1188
A5	20	5272	1369

Na Figura 3.87 e Tabela 3.40 apresentam-se os resultados de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K antes e após reacção da amostra A5. Confirma-se o bloqueamento da estrutura porosa do material no decorrer da reacção.

Tabela 3.40 - Características texturais para o carvão oxidado durante 20h com 5% O<sub>2</sub> antes e depois da reacção de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno.

material	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>me</sub> (m <sup>2</sup> /g)	L <sub>1</sub> (nm)
A5	0,575	173	1,6
A5 c/reacção	0,123	110	-

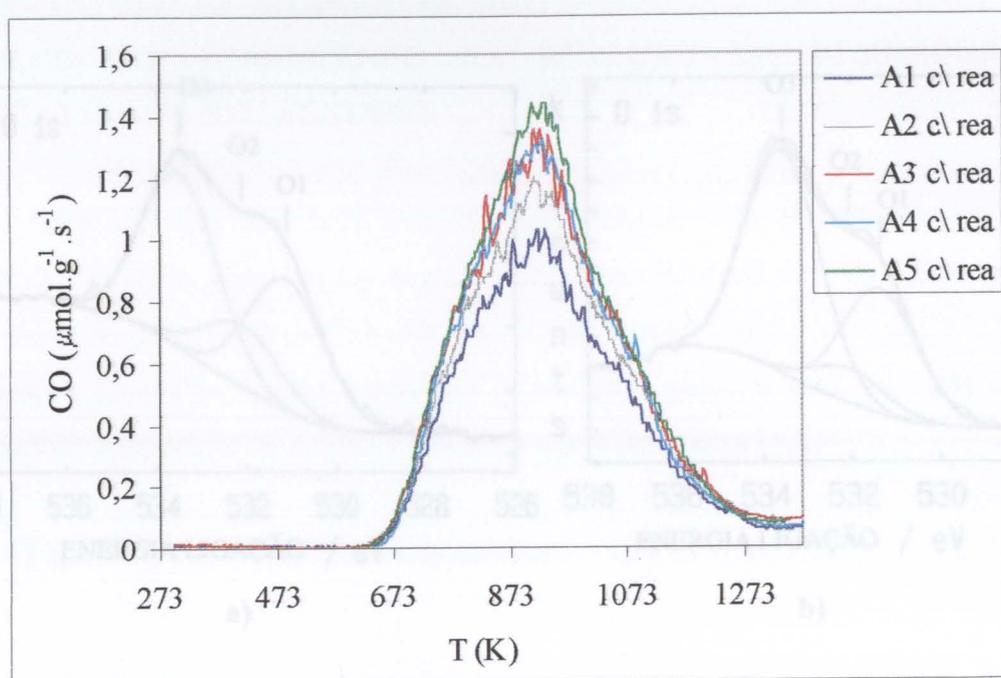


Figura 3.84 - Espectros de desorção de CO para o carvão ROX original e após diferentes graus de oxidação, após reacção.

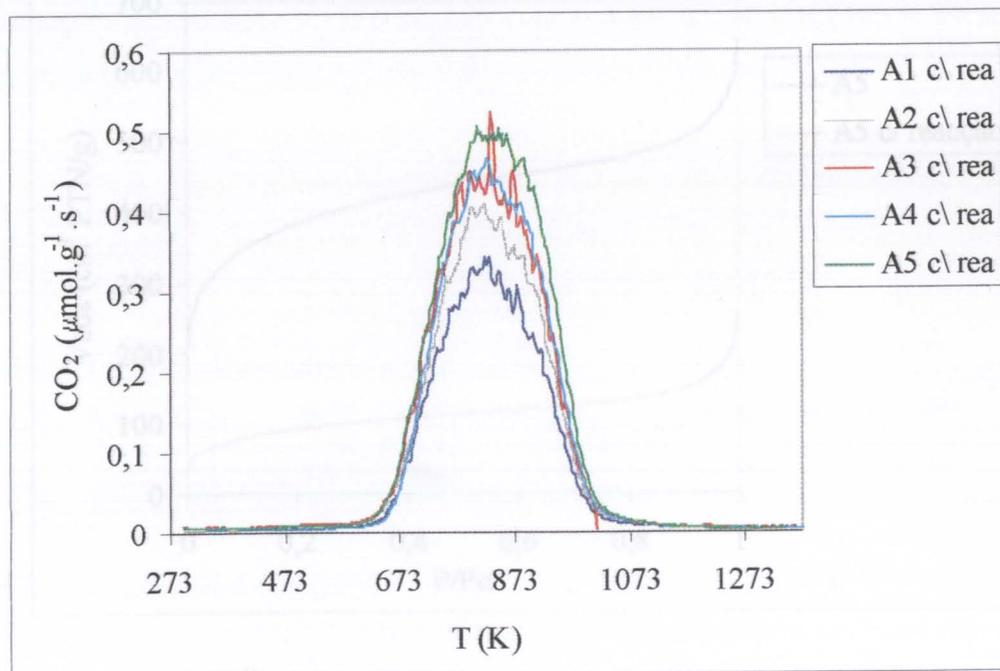


Figura 3.85 - Espectros de desorção de CO<sub>2</sub> para o carvão ROX original e após diferentes graus de oxidação, após reacção.

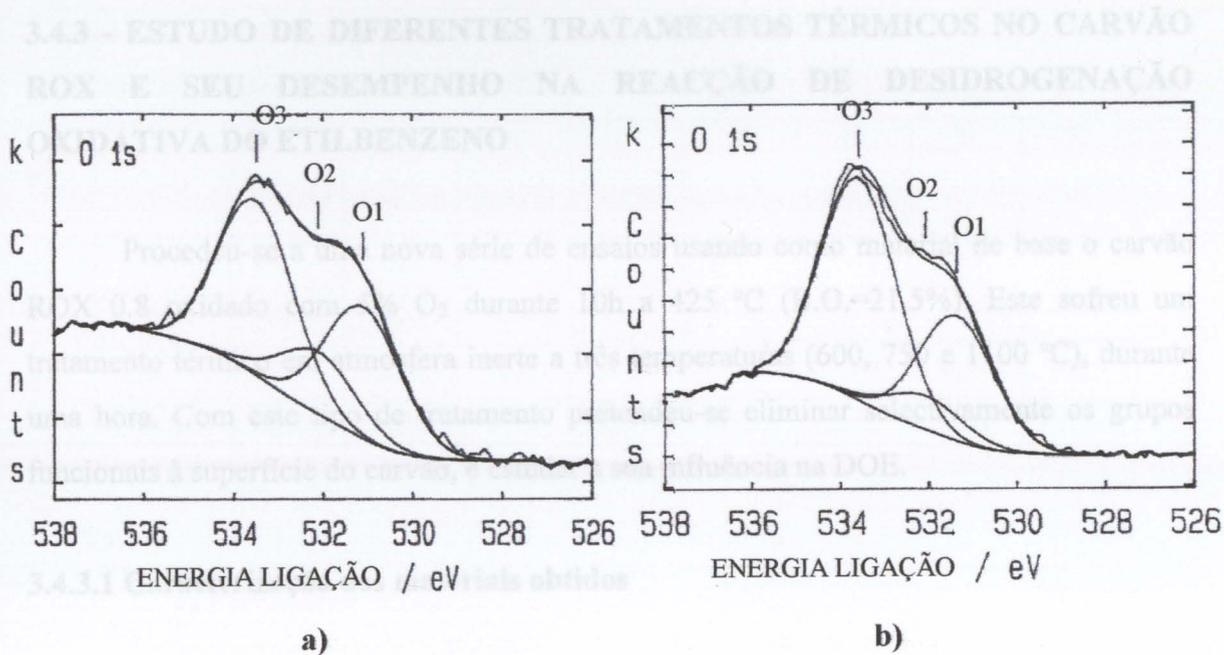


Figura 3.86 - Desconvolução do espectro do O1s para a amostra A4 antes (a) e após (b) reacção.

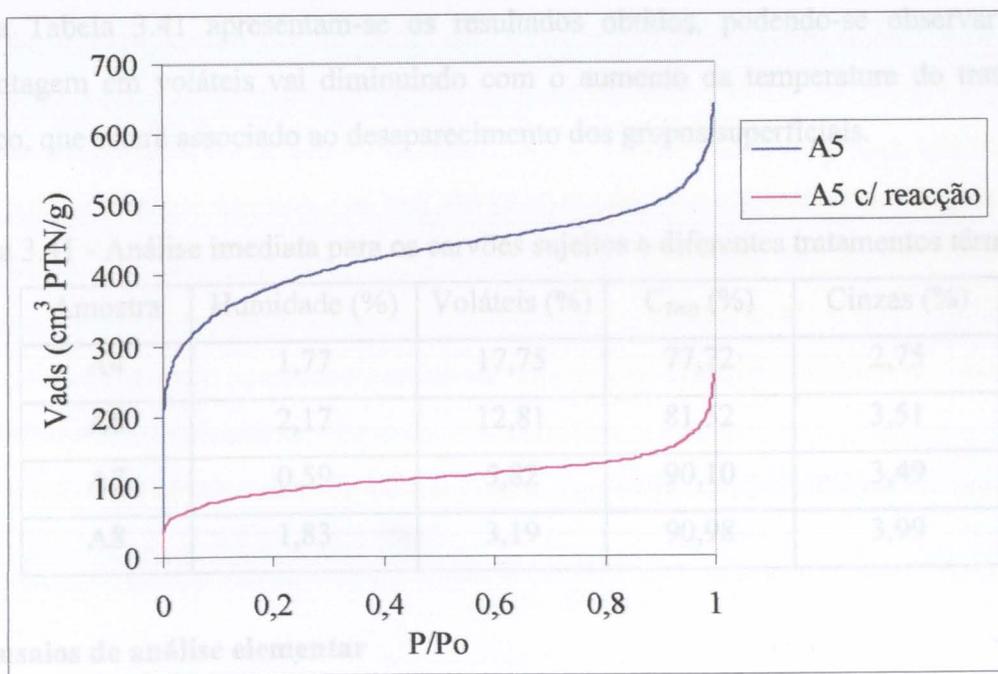


Figura 3.87 - Isotérmicas de N<sub>2</sub> a 77 K para o carvão oxidado durante 20h com 5% O<sub>2</sub> antes e depois da reacção de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno.

### 3.4.3 - ESTUDO DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS NO CARVÃO ROX E SEU DESEMPENHO NA REACÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO ETILBENZENO

Procedeu-se a uma nova série de ensaios usando como material de base o carvão ROX 0.8 oxidado com 5% O<sub>2</sub> durante 10h a 425 °C (B.O.=21.5%). Este sofreu um tratamento térmico em atmosfera inerte a três temperaturas (600, 750 e 1100 °C), durante uma hora. Com este tipo de tratamento pretendeu-se eliminar selectivamente os grupos funcionais à superfície do carvão, e estudar a sua influência na DOE.

#### 3.4.3.1 Caracterização dos materiais obtidos

Foram usadas diferentes técnicas para caracterizar os materiais obtidos:

##### - Ensaios de análise imediata

Na Tabela 3.41 apresentam-se os resultados obtidos, podendo-se observar que a percentagem em voláteis vai diminuindo com o aumento da temperatura do tratamento térmico, que estará associado ao desaparecimento dos grupos superficiais.

Tabela 3.41 - Análise imediata para os carvões sujeitos a diferentes tratamentos térmicos.

Amostra	Humidade (%)	Voláteis (%)	C <sub>fixo</sub> (%)	Cinzas (%)
A4	1,77	17,75	77,72	2,75
A6	2,17	12,81	81,52	3,51
A7	0,59	5,82	90,10	3,49
A8	1,83	3,19	90,98	3,99

##### - Ensaios de análise elementar

Os resultados apresentados na Tabela 3.42 são em base isenta de humidade e de cinzas. Observa-se a diminuição da percentagem em oxigénio com o aumento da temperatura do tratamento térmico.

Tabela 3.42 - Análise elementar em base isenta de humidade e de cinzas para os carvões sujeitos a diferentes tratamentos térmicos.

Amostra	C	H	N	O	C	H	N	O
	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(mol%)	(mol%)	(mol%)	(mol%)
A4	89,72	0,29	0,64	9,34	88,99	3,51	0,55	6,95
A6	92,72	0,35	0,65	6,27	90,71	4,14	0,54	4,60
A7	96,07	0,42	0,54	2,96	92,57	4,83	0,45	2,14
A8	98,10	0,20	0,73	0,97	96,37	2,30	0,61	0,72

### - XPS

Da análise da Tabela 3.44 observa-se a diminuição da percentagem em oxigénio com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Para o carvão tratado a 1100 °C (amostra A8) obteve-se ainda cerca de 3% de oxigénio, o que é um valor demasiado elevado. Este facto justifica-se por os carvões tratados termicamente terem uma grande apetência para interagir com o oxigénio e humidade do ar, o que apesar de todo o cuidado posto no manuseamento das amostras, não pode ser evitado. Sendo o XPS uma técnica superficial, a superfície externa do carvão é a mais afectada, obtendo-se assim oxigénio em excesso. Torna-se também difícil distinguir por esta técnica entre os grupos que realmente saem pelo tratamento térmico e os que são criados pelo contacto com o ar. O pico a 290,4 eV (Tabela 3.43) aumenta com o tratamento térmico revelando que com a remoção dos grupos superficiais aumenta o pico correspondente à transição  $\pi-\pi^*$ , o que está de acordo com o comportamento verificado para os carvões oxidados já referido anteriormente.

Tabela 3.43 - Resultados de XPS para o pico C 1s, valores em percentagem da quantidade total.

Amostra	Energia de ligação (eV)					
	284,6 (C <sub>ar,al</sub> )	286,1 (COH)	286,4 (C <sub>CE</sub> )	287,6 (C=O)	288,7 (COOH)	290,4 (C <sub>shake up</sub> )
A4	71,23	4,90	4,30	2,33	0	4,35
A6	78,99	2,56	3,37	1,81	0	4,54
A7	84,04	1,41	1,04	1,31	0	7,80
A8	84,81	0,90	0,89	1,42	0	8,66

Tabela 3.44 - Resultados de XPS para o pico O 1s e quantidades totais, valores em percentagem da quantidade total.

Amostra	Energia de ligação (eV)				O <sub>total</sub>	C <sub>total</sub>	O <sub>t</sub> /C <sub>t</sub>	O <sub>ox</sub> /C <sub>ox</sub>
	531,1 <sup>1</sup>	532,3 <sup>2</sup>	533,3 <sup>3</sup>	534,2 <sup>4</sup>				
A4	4,60	2,18	6,06	0	12,83	87,17	0,147	1,11
A6	2,74	2,31	3,69	0	8,74	91,26	0,096	1,13
A7	1,69	1,46	1,25	0	4,40	95,60	0,046	1,17
A8	0,86	1,34	1,11	0	3,31	96,68	0,034	1,03

<sup>1-4</sup>: átomos de oxigénio dos grupos funcionais mais relevantes representados na Figura 3.61

### - Dessorção a temperatura programada (TPD)

Para os estudos de TPD usou-se cerca de 0,1 g de cada amostra, fazendo um aquecimento a 5 °C/min de 25°C até 1100 °C.

Nas Figuras 3.88 e 3.89 e na Tabela 3.45 apresentam-se os resultados obtidos. Assim constata-se que, com o tratamento a 600 °C, o pico que formava o ombro a baixas temperaturas no pico do CO desapareceu, enquanto que no espectro do CO<sub>2</sub> apenas resta um pequeno pico a altas temperaturas. No material tratado a 750 °C apenas resta um pequeno pico a altas temperaturas no espectro do CO, enquanto que no espectro do CO<sub>2</sub> não se observa a dessorção de qualquer CO<sub>2</sub>. No material tratado a 1100 °C praticamente todos os grupos desapareceram.

Tabela 3.45 - Quantidades de CO e CO<sub>2</sub> para o carvão ROX oxid. (B.O.=21,5%) antes e após diferentes tratamentos térmicos.

Amostra	tipo de tratamento	CO <sub>2</sub> (μmol/g)	CO (μmol/g)	CO/CO <sub>2</sub>
A4	nenhum	351	4806	13,7
A6	tt 600 °C	88,9	3017	33,9
A7	tt 750 °C	67,6	581	8,59
A8	tt 1100 °C	35,4	133	3,77

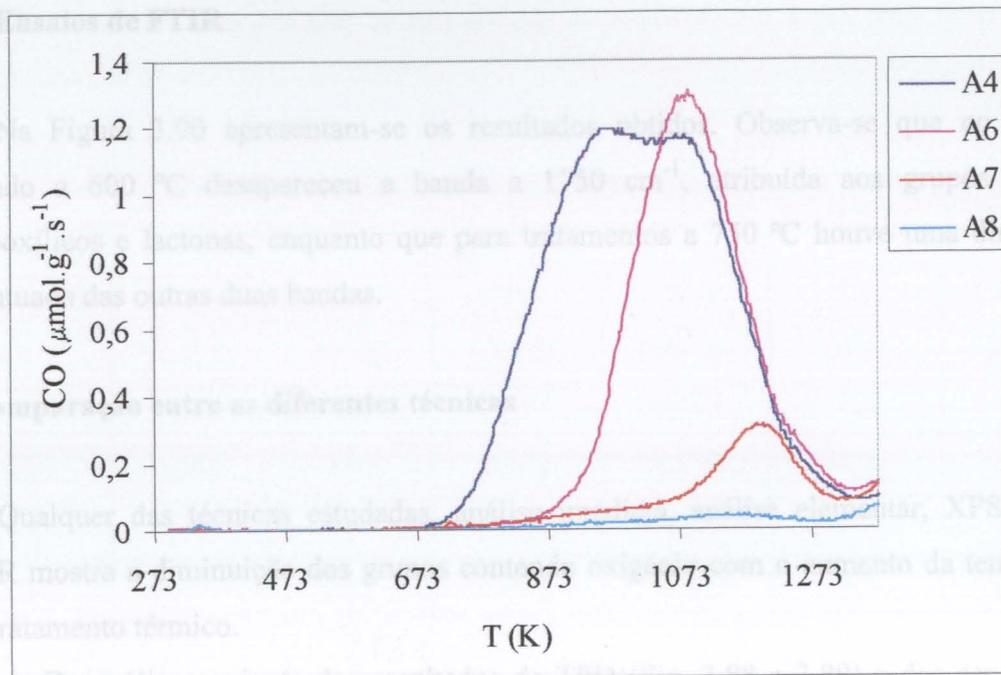


Figura 3.88 - Espectros de dessorção de CO para o carvão ROX oxid. (B.O.=21.5%) antes e após diferentes tratamentos térmicos.

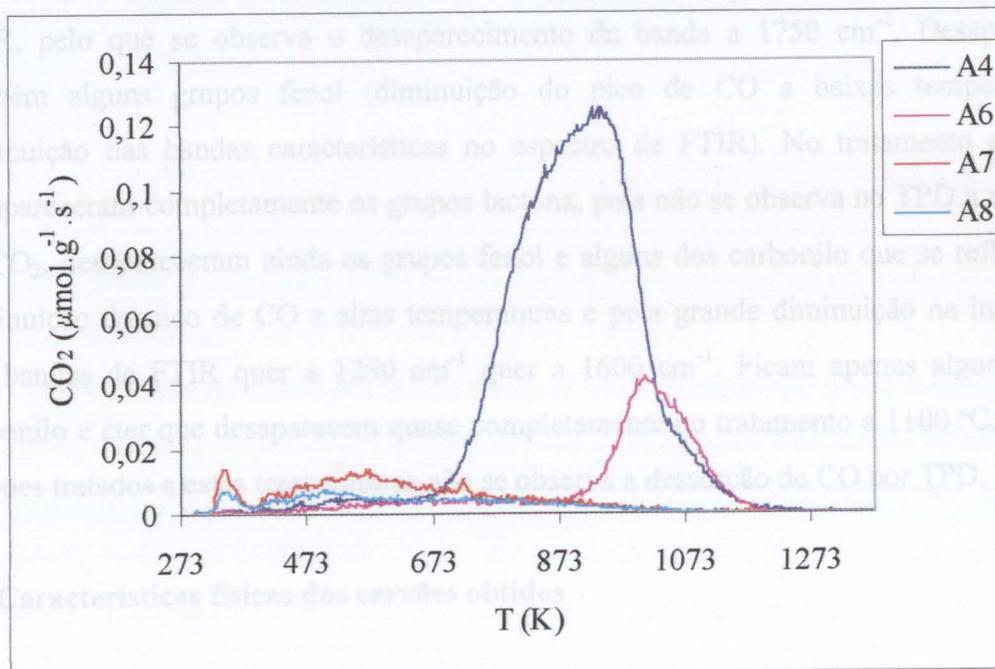


Figura 3.89 - Espectros de dessorção de CO<sub>2</sub> para o carvão ROX oxid. (B.O.=21.5%) antes e após diferentes tratamentos térmicos.

### - Ensaaios de FTIR

Na Figura 3.90 apresentam-se os resultados obtidos. Observa-se que no material tratado a 600 °C desapareceu a banda a 1750  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída aos grupos anidrido carboxílicos e lactonas, enquanto que para tratamentos a 750 °C houve uma diminuição acentuada das outras duas bandas.

### - Comparação entre as diferentes técnicas

Qualquer das técnicas estudadas, análise imediata, análise elementar, XPS, TPD e FTIR mostra a diminuição dos grupos contendo oxigénio com o aumento da temperatura do tratamento térmico.

Da análise conjunta dos resultados de TPD (Fig. 3.88 e 3.89) e dos espectros de DRIFTS (Fig. 3.90) pode-se observar que no tratamento a 600 °C desapareceram os grupos anidridos carboxílicos (diminuição de parte do pico de CO a baixas temperaturas e de parte do pico de CO<sub>2</sub>) e a maior parte das lactonas, o que se manifesta pelo pequeno pico de CO<sub>2</sub> obtido. As lactonas ainda existentes estão abaixo do limite de sensibilidade do aparelho de FTIR, pelo que se observa o desaparecimento da banda a 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Desapareceram também alguns grupos fenol (diminuição do pico de CO a baixas temperaturas e diminuição das bandas características no espectro de FTIR). No tratamento a 750 °C desapareceram completamente os grupos lactona, pois não se observa no TPD a dessorção de CO<sub>2</sub>, desapareceram ainda os grupos fenol e alguns dos carbonilo que se reflecte pela diminuição do pico de CO a altas temperaturas e pela grande diminuição na intensidade das bandas de FTIR quer a 1250  $\text{cm}^{-1}$  quer a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Ficam apenas alguns grupos carbonilo e éter que desaparecem quase completamente no tratamento a 1100 °C, pois nos carvões tratados a estas temperaturas não se observa a dessorção de CO por TPD.

### - Características físicas dos carvões obtidos

As propriedades físicas dos materiais foram estudadas recorrendo às isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K. As isotérmicas estão representadas na Figura 3.91, e os resultados da sua análise na Tabela 3.46. Pode-se observar que os tratamentos térmicos não alteram significativamente a estrutura porosa do material. A amostra A4 aqui apresentada tem características um pouco diferentes das anteriores, pois foi preparada numa outra fase deste

trabalho, mas foi com ela que se prepararam as amostras A6 a A8 para determinar as isotérmicas de N<sub>2</sub> a 77 K.

Tabela 3.46 - Variação das características estruturais para o carvão ROX oxid. (B.O.=21,5%) antes e após diferentes tratamentos térmicos.

material	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>me</sub> (m <sup>2</sup> /g)	W <sub>01</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	W <sub>02</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	L <sub>1</sub> (nm)	S <sub>m1</sub> (m <sup>2</sup> /g)
A4	0,555	201	0,537	0,023	1,2	873
A6	0,564	186	0,543	0,028	1,2	894
A7	0,557	178	0,536	0,028	1,3	831
A8	0,546	164	0,514	0,034	1,1	902

### 3.4.3.2 - Resultados cinéticos

As condições experimentais usadas para todos os ensaios foram:

Temperatura de reacção:	350 °C
Caudal de etilbenzeno:	6 µl/min
Caudal de ar:	50 cm <sup>3</sup> /min
Massa de carvão:	0,200 g
Tempo de reacção:	5 h

Na Tabela 3.47 e Figuras 3.92 e 3.93 apresentam-se alguns dos resultados cinéticos obtidos neste estudo.

Observando os resultados da Tabela 3.47 pode-se constatar que a conversão não é praticamente afectada por tratamentos até 750 °C, sofrendo uma queda substancial no tratamento a 1100 °C para valores idênticos ao carvão original submetido ao mesmo tratamento, devido à eliminação dos centros activos que haviam sido introduzidos pelo tratamento oxidante (ver Fig. 3.92). Este valor (33 %) resulta dos grupos funcionais criados pelo contacto do material com a mistura reagente que contém oxigénio.

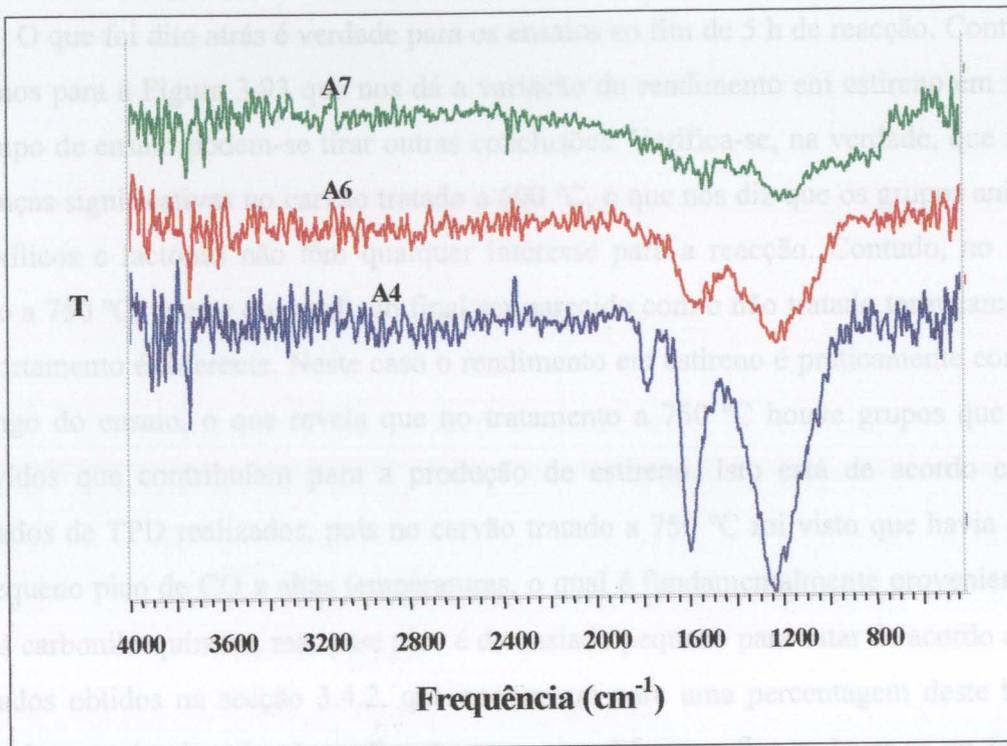


Figura 3.90- Espectros de DRIFTS para o carvão ROX oxid. (B.O.=21,5%) antes e após diferentes tratamentos térmicos.

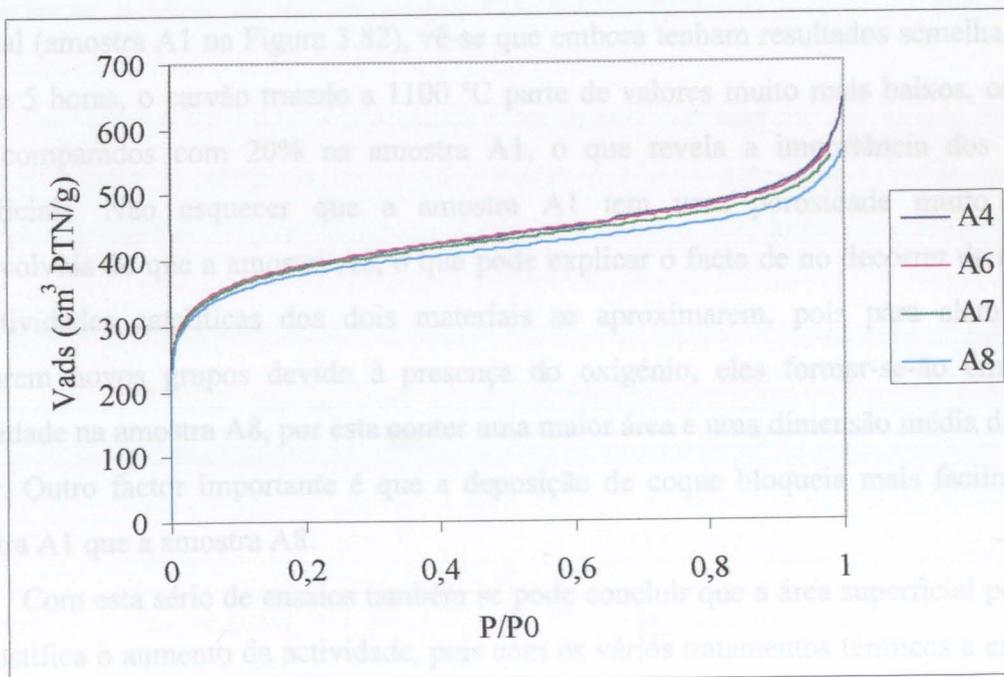


Figura 3.91 - Isotérmicas de N2 a 77 K para o carvão ROX oxid. (B.O.=21,5%) antes e após diferentes tratamentos térmicos.

O que foi dito atrás é verdade para os ensaios ao fim de 5 h de reacção. Contudo se olharmos para a Figura 3.93 que nos dá a variação do rendimento em estireno em função do tempo de ensaio podem-se tirar outras conclusões. Verifica-se, na verdade, que não há diferenças significativas no carvão tratado a 600 °C, o que nos diz que os grupos anidridos carboxílicos e lactonas não têm qualquer interesse para a reacção. Contudo, no carvão tratado a 750 °C, apesar do resultado final ser parecido com o não tratado termicamente, o comportamento é diferente. Neste caso o rendimento em estireno é praticamente constante ao longo do ensaio, o que revela que no tratamento a 750 °C houve grupos que foram removidos que contribuíam para a produção de estireno. Isto está de acordo com os resultados de TPD realizados, pois no carvão tratado a 750 °C foi visto que havia apenas um pequeno pico de CO a altas temperaturas, o qual é fundamentalmente proveniente dos grupos carbonilo-quinona, mas esse pico é demasiado pequeno para estar de acordo com os resultados obtidos na secção 3.4.2, que apontavam para uma percentagem deste tipo de grupos bem mais elevada. A explicação para essa diferença fica a dever-se ao facto do material ter sido tratado a 750 °C durante 60 min, tendo durante esse tempo saído parte dos grupos carbonilo-quinona que são os centros activos para esta reacção. No caso do carvão tratado a 1100 °C, observa-se um comportamento distinto, partindo de valores baixos, o rendimento vai aumentando com o decorrer da reacção. Se compararmos com o carvão original (amostra A1 na Figura 3.82), vê-se que embora tenham resultados semelhantes ao fim de 5 horas, o carvão tratado a 1100 °C parte de valores muito mais baixos, cerca de 10% comparados com 20% na amostra A1, o que revela a importância dos grupos superficiais. Não esquecer que a amostra A1 tem uma porosidade muito menos desenvolvida do que a amostra A8, o que pode explicar o facto de no decorrer da reacção as actividades catalíticas dos dois materiais se aproximarem, pois para além de se formarem novos grupos devido à presença do oxigénio, eles formar-se-ão em maior quantidade na amostra A8, por esta conter uma maior área e uma dimensão média de poros maior. Outro factor importante é que a deposição de coque bloqueia mais facilmente a amostra A1 que a amostra A8.

Com esta série de ensaios também se pode concluir que a área superficial por si só não justifica o aumento da actividade, pois com os vários tratamentos térmicos a estrutura porosa do carvão mantém-se praticamente inalterada.

Demonstrou-se assim que os centros activos para a DOE só são eliminados quando o carvão é tratado acima de 750 °C, apontando para os grupos carbonilo, nomeadamente os

do tipo quinona. Este resultado vem confirmar que os grupos tipo quinona são os centros activos para a reacção de DOE como tinham sugerido alguns autores [20,22,35,41,53].

Tabela 3.47 - Resultados cinéticos para o carvão ROX oxid. (B.O.=21,5%) antes e após diferentes tratamentos térmicos.

Amostra	tipo de tratamento	X (%)	R <sub>st</sub> (%)	S <sub>st</sub> (%)	a (μmol.g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Δm (%)
A4	Nenhum	47,6±0,5	32,7±0,6	68,3±0,6	1,96±0,02	32,8
A6	tt 600 °C	47,8±5,5	34,7±2,1	73,1±11,7	1,95±0,22	37,2
A7	tt 750 °C	52,4±0,9	31,8±0,4	60,9±1,8	2,13±0,04	41,5
A8	tt 1100 °C	32,9±2,5	23,9±0,6	73,3±7,0	1,34±0,10	35,5

Em função dos resultados obtidos, resolveu-se tratar as amostras A1, A3, A4 e A5 a 750 °C em atmosfera inerte durante uma hora, para tentar correlacionar a quantidade de CO obtida por TPD desses materiais com os resultados cinéticos. Nas Figuras 3.94 e 3.95 apresentam-se os resultados de TPD obtidos, podendo-se observar que, com excepção do carvão original, todos os outros apresentam resultados muito semelhantes. Estes resultados vêm reforçar a ideia de que os grupos removidos entre 600 e 750 °C têm também importância para a actividade catalítica dos carvões activados.

Da Figura 3.96, onde se representa o rendimento em estireno em função do tempo de reacção para as amostras A1 a A5 tratadas a 750 °C, pode-se observar que com excepção do carvão original (amostra A1) e da amostra A2, todos os outros têm um comportamento semelhante, onde, como já se tinha visto na Figura 3.93, o rendimento em estireno se mantém praticamente constante ao longo do ensaio. A razão para o rendimento em estireno se manter praticamente constante para as amostras A3 a A5 poderá ser consequência de a quantidade de grupos activos se manter praticamente constante devido ao equilíbrio entre os grupos que se perdem devido à deposição de coque e os novos grupos que se formam devido à presença do oxigénio. O facto da amostra A1, e provavelmente da amostra A2 para a qual não se fez o ensaio de TPD, ter um comportamento crescente dever-se-á ao facto de esta ter menos grupos quinona no início da reacção.

Os resultados obtidos apresentam um aumento do valor do rendimento com o aumento do grau de oxidação do carvão tratado a 750 °C, o que resulta das diferenças

texturais dos materiais, que apresentam um aumento da porosidade com o aumento do grau de oxidação (ver Tabela 3.37), já que os resultados de TPD para estes materiais tratados a 750 °C são praticamente coincidentes, o que significa que os grupos superficiais presentes são idênticos (ver Figuras 3.94 e 3.95).

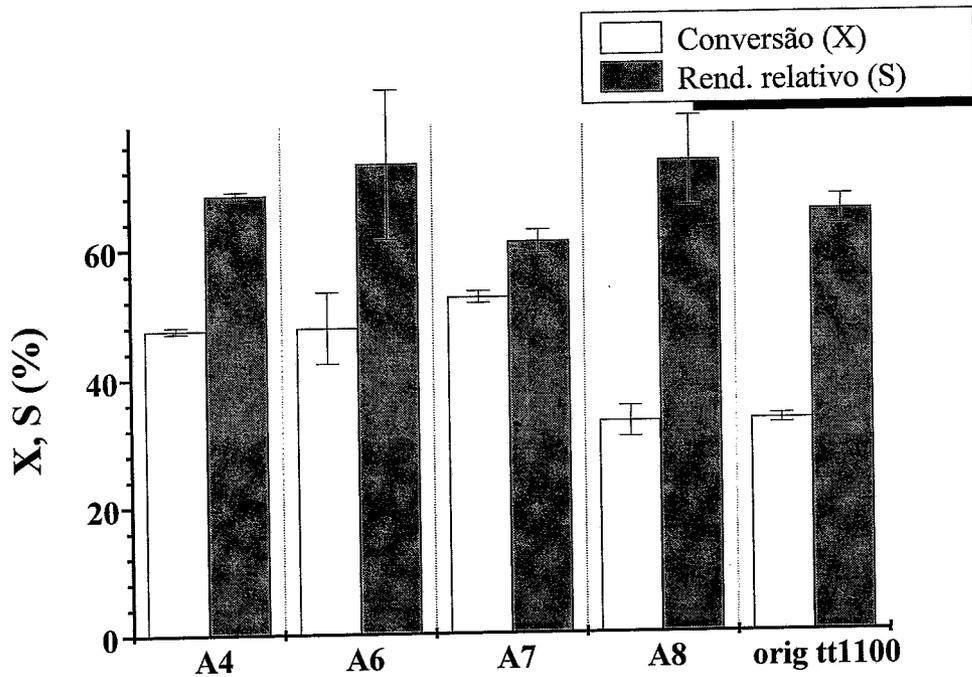


Figura 3.92 - Resultados de conversão e rendimento relativo para a DOE para diferentes tratamentos térmicos.

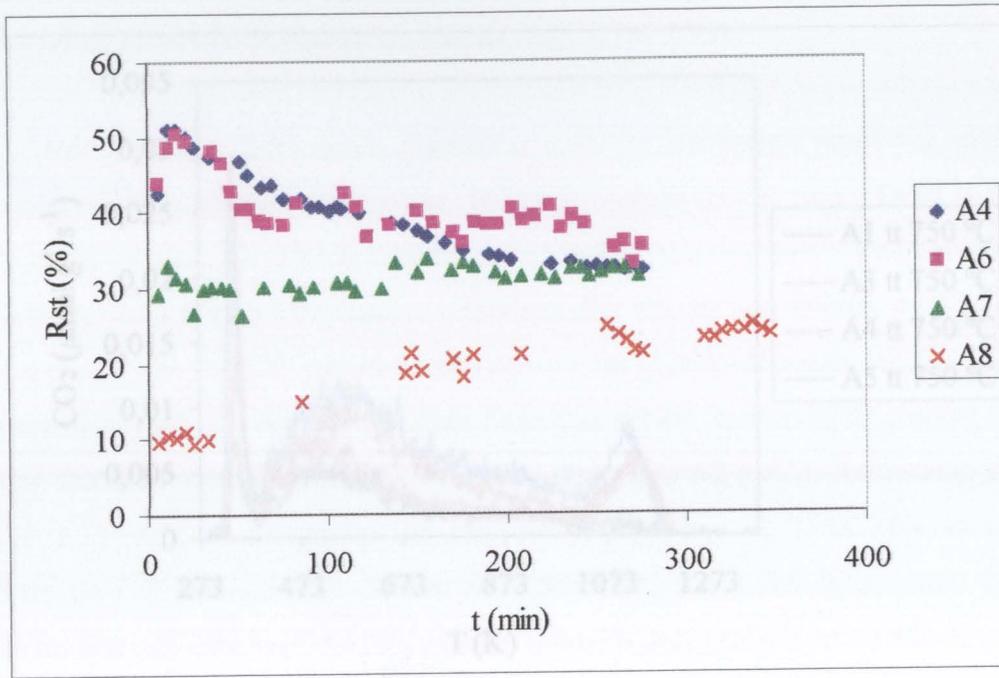


Figura 3.93 - Variação com o tempo de reacção do rendimento em estireno para o carvão ROX oxid. (B.O.=21,5%) antes e após diferentes tratamentos térmicos.

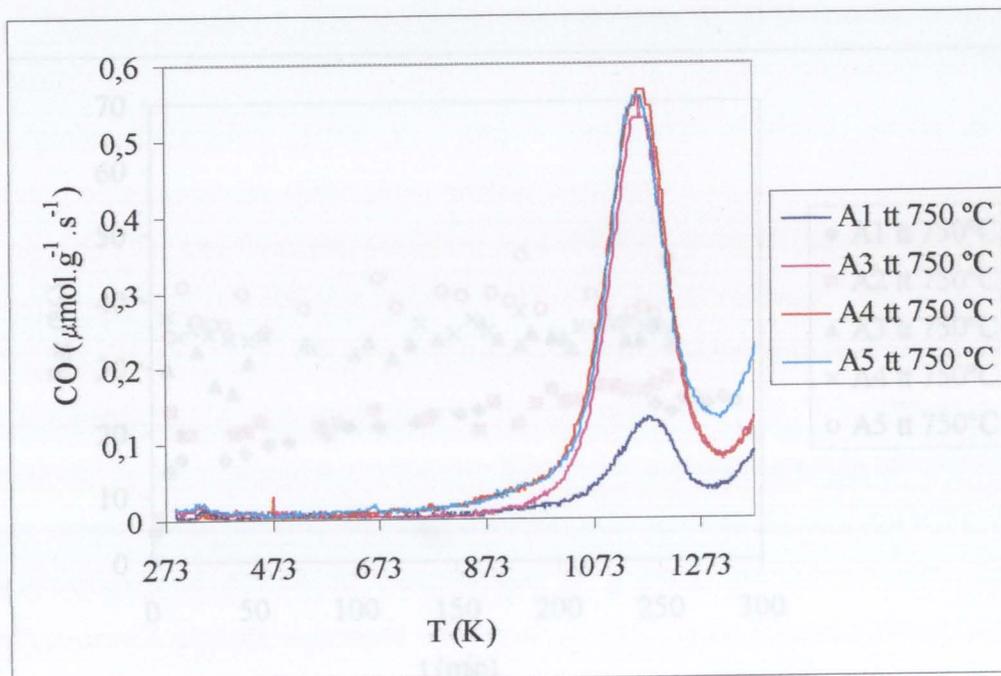


Figura 3.94 - Espectros de desorção de CO para o carvão ROX sujeito a diferentes tempos de oxidação em 5% O<sub>2</sub> e posteriormente tratados a 750 °C em N<sub>2</sub> durante 1 h.

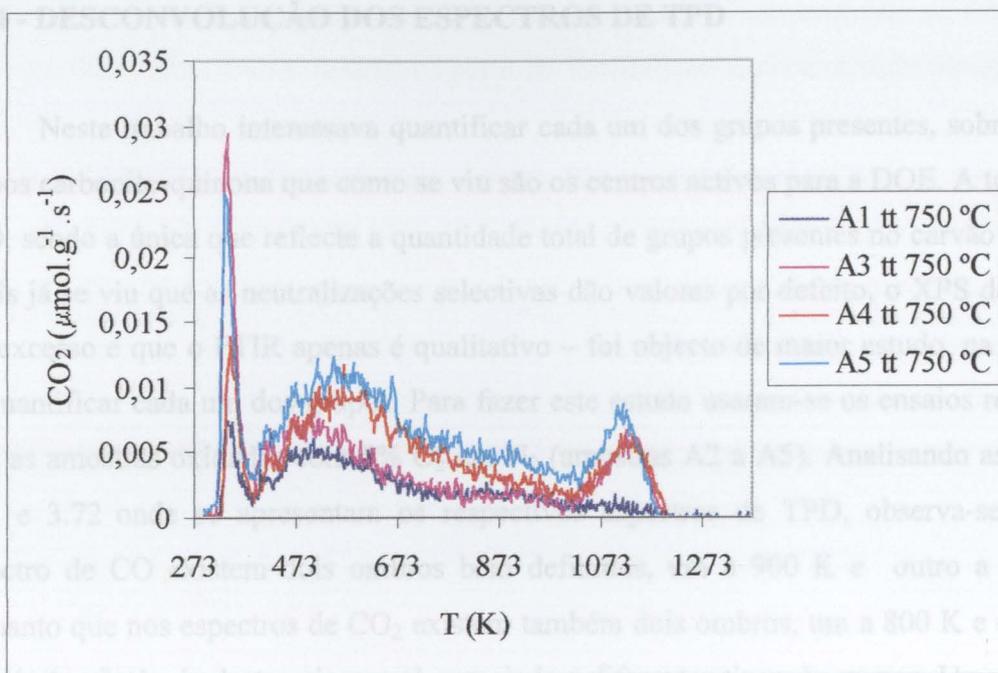


Figura 3.95 - Espectros de dessorção de CO<sub>2</sub> para o carvão ROX sujeito a diferentes tempos de oxidação em 5% O<sub>2</sub> e posteriormente tratados a 750 °C em N<sub>2</sub> durante 1 h.

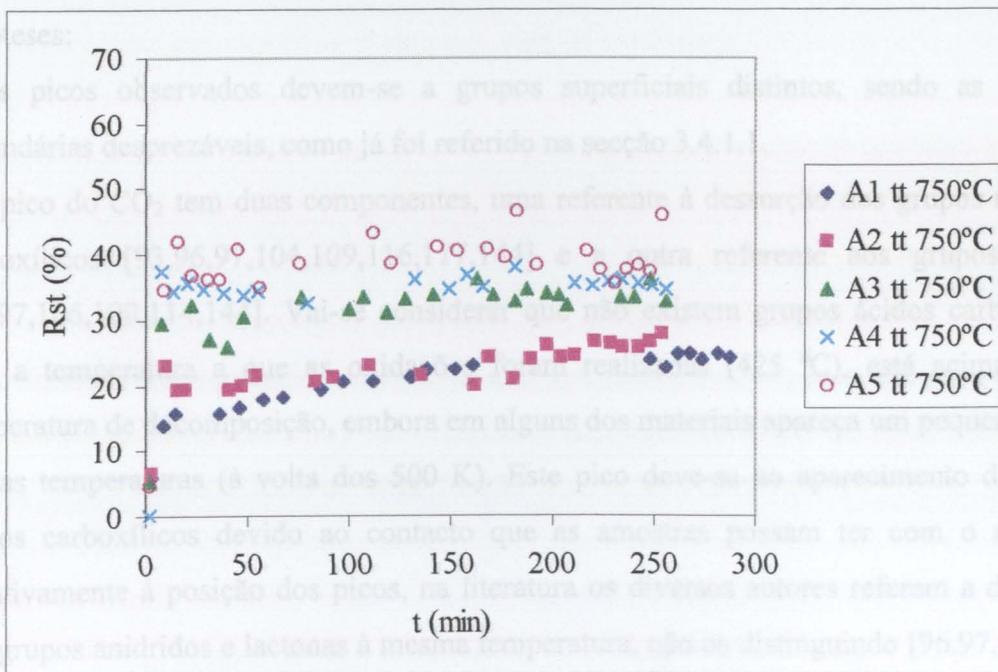


Figura 3.96 - Variação com o tempo de reacção do rendimento em estireno para o carvão ROX com diferentes tratamentos oxidantes após tratamento térmico a 750 °C.

### 3.4.4 - DESCONVOLUÇÃO DOS ESPECTROS DE TPD

Neste trabalho interessava quantificar cada um dos grupos presentes, sobretudo os grupos carbonilo-quinona que como se viu são os centros activos para a DOE. A técnica de TPD, sendo a única que reflecte a quantidade total de grupos presentes no carvão activado - pois já se viu que as neutralizações selectivas dão valores por defeito, o XPS dá valores por excesso e que o FTIR apenas é qualitativo - foi objecto de maior estudo, na tentativa de quantificar cada um dos grupos. Para fazer este estudo usaram-se os ensaios realizados com as amostras oxidadas com 5% O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> (amostras A2 a A5). Analisando as Figuras 3.71 e 3.72 onde se apresentam os respectivos espectros de TPD, observa-se que no espectro de CO existem dois ombros bem definidos, um a 900 K e outro a 1100 K, enquanto que nos espectros de CO<sub>2</sub> existem também dois ombros, um a 800 K e o outro a 900 K. A existência destes picos está associada a diferentes tipos de grupos. Uma maneira de obter uma estimativa da quantidade de cada um deles consiste em desconvoluir os espectros.

Para se proceder à desconvolução dos espectros de TPD fizeram-se as seguintes hipóteses:

- Os picos observados devem-se a grupos superficiais distintos, sendo as reacções secundárias desprezáveis, como já foi referido na secção 3.4.1.1.
- O pico do CO<sub>2</sub> tem duas componentes, uma referente à dessorção dos grupos anidridos carboxílicos [93,96,97,104,109,116,117,144] e a outra referente aos grupos lactona [96,97,106,109,114,144]. Vai-se considerar que não existem grupos ácidos carboxílicos, pois a temperatura a que as oxidações foram realizadas (425 °C), está acima da sua temperatura de decomposição, embora em alguns dos materiais apareça um pequeno pico a baixas temperaturas (à volta dos 500 K). Este pico deve-se ao aparecimento de grupos ácidos carboxílicos devido ao contacto que as amostras possam ter com o ar [141]. Relativamente à posição dos picos, na literatura os diversos autores referem a dessorção dos grupos anidridos e lactonas à mesma temperatura, não os distinguindo [96,97,109]. No presente estudo considerou-se que os anidridos correspondiam ao primeiro pico (pico #1), enquanto que as lactonas correspondiam ao pico #2 do espectro do CO<sub>2</sub>.
- Os anidridos carboxílicos decompõem-se dando CO e CO<sub>2</sub> [87,109,116], assumindo-se que cada grupo origina uma molécula de CO e uma de CO<sub>2</sub> [145]. Assim o primeiro pico do espectro de CO corresponde aos anidridos carboxílicos, tendo a mesma forma e

magnitude do pico #1 do espectro do CO<sub>2</sub>. No processo de desconvolução do espectro do CO, este pico é previamente definido a partir do resultado da desconvolução do espectro de CO<sub>2</sub>.

- O espectro de CO resulta, para além do pico dos anidridos carboxílicos já referidos, da dessorção dos fenóis [109,117,144] que corresponde ao pico #2, e dos grupos carbonilo-quinona [104,106,109,144] que corresponde ao pico #3. Os grupos carbonilo-quinona são mais estáveis que os fenóis na superfície do carvão activado saindo por isso em último lugar [109]. Este facto pode-se justificar pela possibilidade dos grupos quinona se estabilizarem interagindo com a superfície.

- Começou-se por tentar ajustar curvas geradas pela equação:

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT}\right) \theta^n \quad (3.40)$$

em que  $\theta$  é a taxa de recobrimento,  $A$  o factor pré-exponencial,  $E_{des}$  a energia de activação da dessorção e  $\beta$  a velocidade de aquecimento [146]. Inicialmente usou-se  $n=1$ , mas os resultados foram pouco satisfatórios. Este facto já era de esperar devido à forma dos espectros que são relativamente simétricos com uma ligeira "cauda". Então pensou-se que  $n=2$  descreveria melhor as curvas experimentais [147]. Na realidade, conseguiram-se ajustes razoáveis aos espectros neste caso, mas os parâmetros obtidos para os picos a altas temperaturas não tinham significado físico, pois os factores pré-exponenciais eram da ordem das unidades. Acabou-se por ajustar picos gaussianos, obtendo-se bons ajustes. A base física para o facto das funções gaussianas descreverem bem os picos de dessorção, deve-se, e de acordo com Calo e Hall [115], ao facto dos grupos na superfície dos carvões activados apresentarem energias de ligação que são fortemente afectadas pelo local a que estão ligados, pelos grupos vizinhos, etc., o que tudo junto faz com que se tenha uma distribuição contínua e aleatória das energias de ligação em torno de um valor médio.

- Para fazer o ajuste usou-se uma função multi-gaussiana, com a qual se pretendeu descrever cada um dos espectros observados experimentalmente. A estimativa inicial foi a posição do centro do pico, sendo o ajuste numérico realizado através de uma rotina de ajuste não-linear minimizando o somatório dos quadrados dos desvios, usando o método simplex para executar as iterações de ajuste.

- No espectro de CO<sub>2</sub> a largura a meia altura foi considerada igual para os dois picos. Caso contrário, para os espectros em que os ombros não são bem definidos, sendo o espectro global gaussiano (amostra A5), observava-se que um dos picos ajustava todo o espectro

enquanto o outro apenas descrevia algum pormenor. O erro cometido com esta restrição não será muito significativo, uma vez que quando essa restrição não foi colocada para os espectros em que os picos estão melhor definidos, a largura a meia altura obtida era semelhante para os dois picos. As quantidades obtidas para os picos #2 e #3 do CO também não são muito afectadas uma vez que a quantidade de CO<sub>2</sub> é muito inferior à de CO.

Na Figura 3.97 e na Tabela 3.48 apresentam-se os resultados obtidos, onde  $T_M$  é a temperatura no máximo do pico,  $W$  é igual a  $2\sigma$ , que corresponde aproximadamente à largura do pico a meia altura, e  $A$  é a área de cada pico. O erro apresentado é o erro padrão, calculado a partir de  $\sqrt{c_{ii}\chi^2}$ , onde  $c_{ii}$  é o elemento da diagonal da matriz variância-covariância.

Dos resultados obtidos pode-se constatar que para todas as amostras, com quantidades muito diferentes de grupos superficiais, a posição dos picos e a sua largura a meia altura são praticamente constantes, o que dá alguma confiança nos resultados obtidos. As temperaturas máximas dos picos de decomposição dos diversos grupos estão de acordo com o esperado a partir da literatura, tendo-se obtido para os anidridos cerca de 820 K, para as lactonas cerca de 940 K, para os fenóis cerca de 905 K e para os carbonilo-quinona cerca de 1080 K.

Na literatura apenas se conhece um trabalho em que se usa a desconvolução dos espectros de TPD, publicado recentemente por Calo et al. [145]. Nesse trabalho os autores estudaram a influência do hidrogénio na dessorção a temperatura programada dos complexos superficiais do carvão activado. Eles consideraram que o pico do CO<sub>2</sub> apenas provinha dos anidridos carboxílicos, descontando o pico do CO<sub>2</sub> totalmente no do CO. Desta maneira estão a contabilizar por excesso os anidridos carboxílicos e, conseqüentemente, os restantes grupos que originam CO foram contabilizados por defeito. Há no entanto muitas evidências da existência de grupos lactona, os quais dessorvem dando apenas CO<sub>2</sub> a temperaturas próximas da dos anidridos carboxílicos [96,97,106]. Calo et al. observaram que o pico de CO<sub>2</sub> era bem ajustado por uma função de 1ª ordem, mas só no caso da presença de hidrogénio. Quando realizaram o ensaio de TPD em atmosfera inerte, o pico de CO<sub>2</sub> já não podia ser ajustado pela função de 1ª ordem, tornando-se mais gaussiano, o que está de acordo com os resultados aqui apresentados.

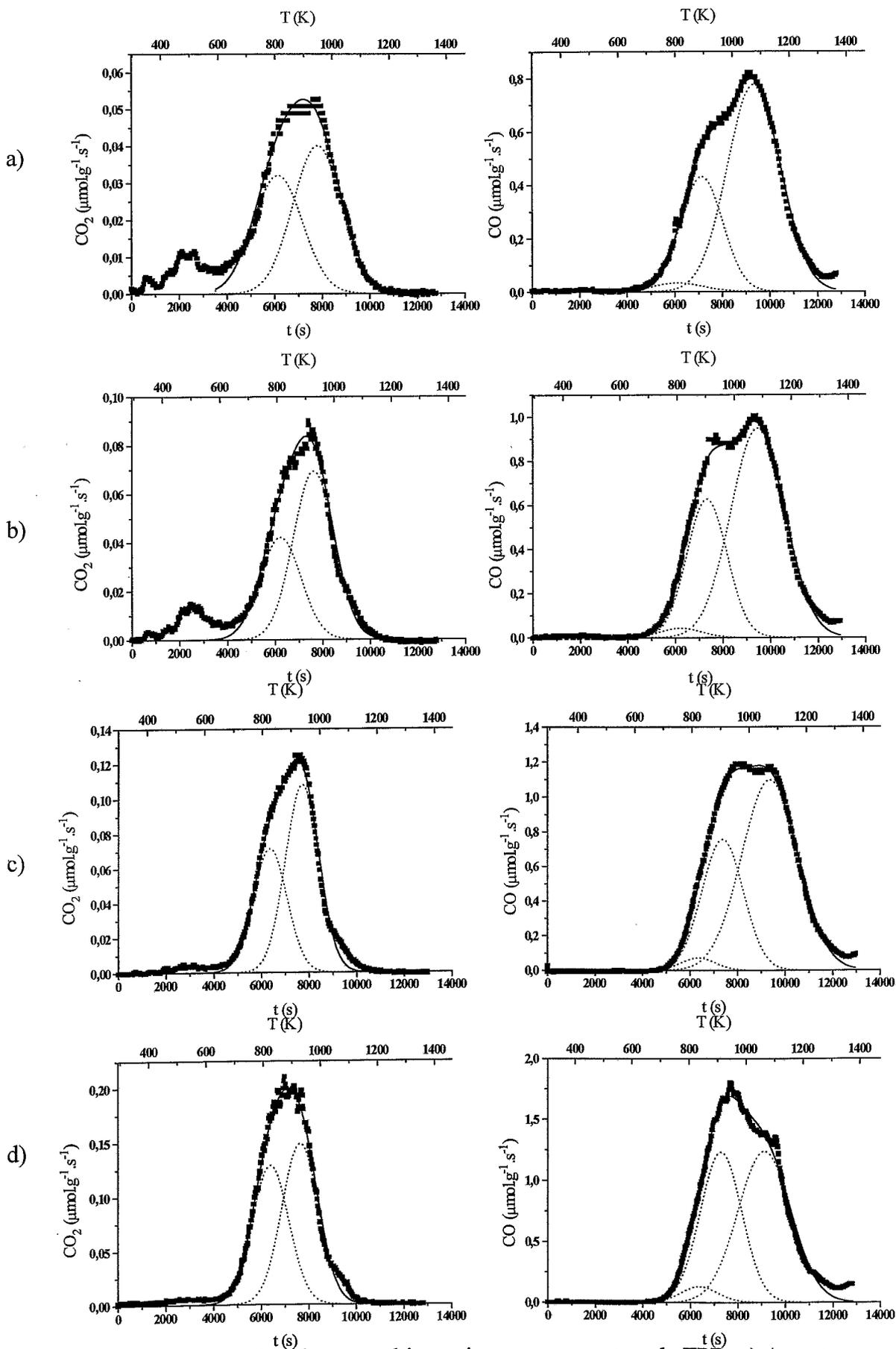


Figura 3.97 – Resultados dos ajustes multigaussianos aos espectros de TPD. a) Amostra A2, b) Amostra A3, c) Amostra A4, d) Amostra A5

Tabela 3.48 – Resultados dos ajustes para os espectros de TPD

Amostra	CO <sub>2</sub>					
	Pico #1			Pico #2		
	T <sub>M</sub> (K)	W (K)	A (μmol/g)	T <sub>M</sub> (K)	W (K)	A (μmol/g)
A2	810±30	172±20	83,2±37	949±24	172±17	104±37
A3	812±53	143±35	90,5±85	929±32	143±24	149±85
A4	823±9	118±8	127±21	936±6	118±6	192±21
A5	836±17	128±11	248±83	941±15	128±11	287±83

Amostra	CO								
	Pico #1			Pico #2			Pico #3		
	T <sub>M</sub> (K)	W (K)	A (μmol/g)	T <sub>M</sub> (K)	W (K)	A (μmol/g)	T <sub>M</sub> (K)	W (K)	A (μmol/g)
A2	810	172	83,2	892±4	147±4	952±56	1078±3	186±4	2174±57
A3	812	143	90,5	904±3	140±3	1321±69	1107±3	189±4	2694±70
A4	823	118	127	907±3	145±4	1643±128	1073±4	198±5	3263±130
A5	836	128	248	912±7	145±7	2694±352	1064±10	186±11	3474±355

Quanto aos outros dois picos de CO<sub>2</sub> também ajustaram funções gaussianas. Devido ao facto de terem descontado totalmente o pico do CO<sub>2</sub> no de CO, os restantes picos não são bem comparáveis aos obtidos neste trabalho. Mesmo assim, aqueles autores obtiveram uma temperatura no máximo do pico #2 do CO de 955 K, com uma largura a meia altura de 144 K, e uma temperatura no máximo do pico #3 do CO de 1100 K, com uma largura a meia altura de 134 K. Estas temperaturas são um pouco superiores às encontradas neste trabalho, o que se pode justificar, para além do referido em relação ao desconto do pico do CO<sub>2</sub>, pelo facto de naquele trabalho ter sido usada uma velocidade de aquecimento de 10 K/min, o que tem como consequência deslocar os picos para temperaturas superiores. Outra consideração dos autores citados foi que o segundo pico do CO era resultante da decomposição dos grupos semiquinona, enquanto para o terceiro pico não atribuíram nenhuma correspondência, apenas referindo que poderia resultar do CO que readsorveu a temperaturas baixas, e que desorve depois a temperaturas elevadas. As considerações feitas no presente trabalho em relação a estes picos, embora não estejam de acordo com as

de Calo et al. [145], estão em concordância com a maioria dos trabalhos publicados na literatura.

O método apresentado permite estimar de uma forma simples e expedita as quantidades de cada um dos grupos presentes, fazendo a desconvolução dos espectros de TPD. Embora sujeito a alguns erros devido às aproximações feitas, parece todavia ser, de todas as técnicas usadas, a maneira mais prática e fiável de estimar as quantidades dos diferentes grupos na superfície dos carvões activados. Na Figura 3.98 apresentam-se graficamente as quantidades dos diferentes grupos obtidas pela desconvolução dos espectros de TPD.

Na Figura 3.99 apresenta-se a relação entre a actividade para a DOE e a quantidade de grupos carbonilo-quinona obtidos por esta técnica, podendo-se observar uma relação linear. Esta recta de ajuste deveria passar pela origem, o que permitiria obter o turnover para esta reacção. Como se pode observar na Figura 3.99 para concentração nula de grupos quinona continuaria a haver actividade. Este facto justifica-se por a reacção se dar na presença de oxigénio, o qual no decorrer da mesma participa na formação de novos grupos superficiais, fazendo com que mesmo nos casos onde se removeram todos os grupos se continue a observar actividade. Este fenómeno já foi referido para a amostra A8.

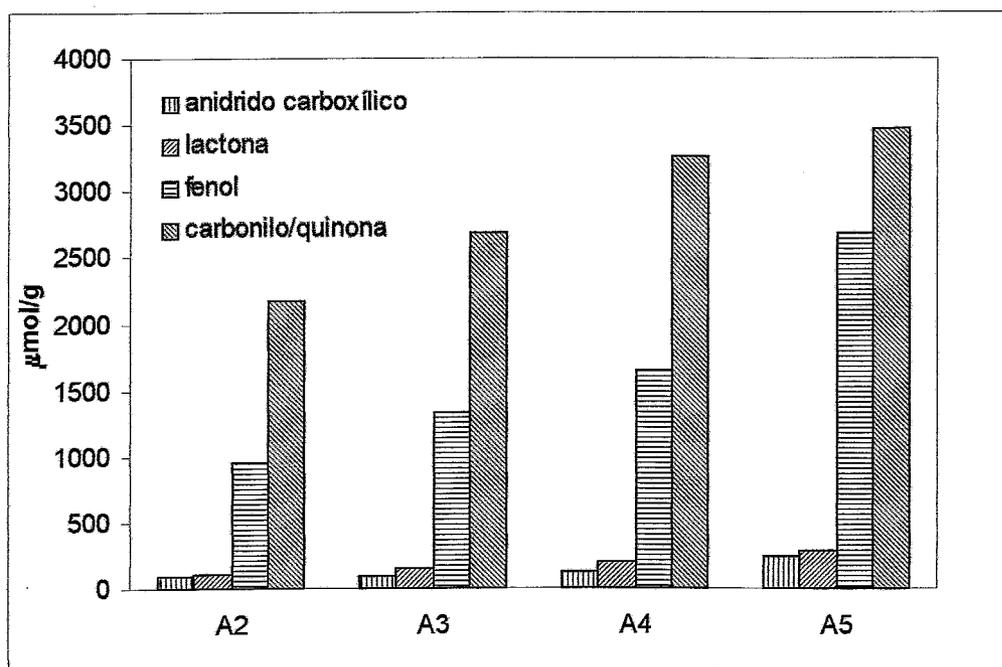


Figura 3.98 – Quantidades de cada um dos grupos superficiais obtidas pela desconvolução dos espectros de TPD das amostras oxidadas com 5% O<sub>2</sub>.

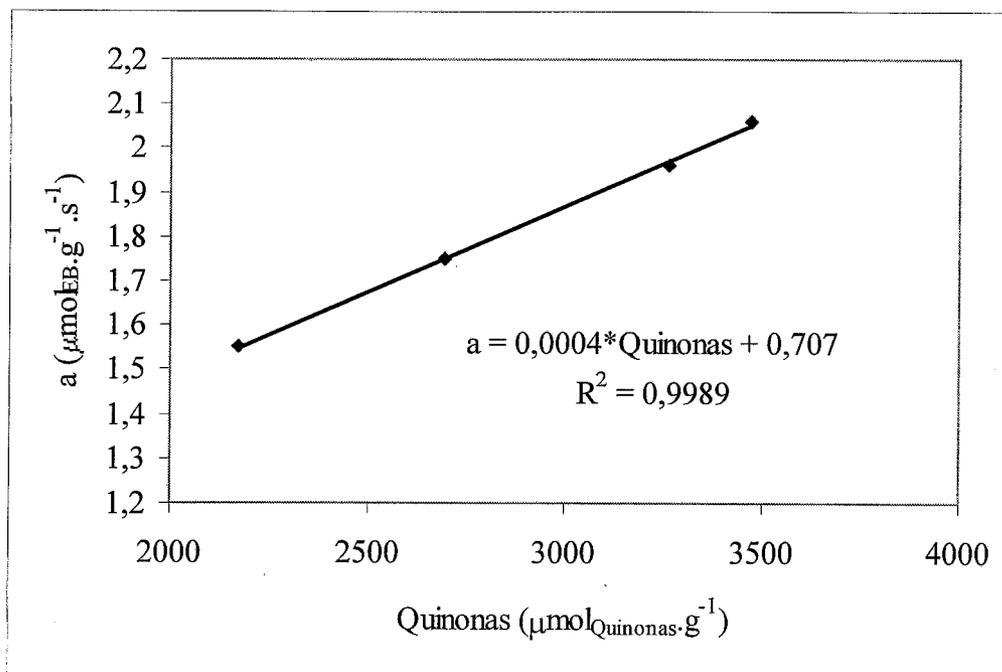


Figura 3.99 – Relação entre a actividade da reacção de DOE e a quantidade de grupos quinona.

### 3.5 – ESTUDO DA ESTABILIDADE DO CARVÃO ACTIVADO NA REACÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO ETILBENZENO.

Com o objectivo de estudar a influência do tempo de reacção na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, e na evolução das características físico-químicas do catalisador, realizaram-se uma série de ensaios com os seguintes tempos de reacção: 1 min, 5 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min, 259 min, 592 min, 1 dia, 2 dias e 3 dias de duração. Fez-se ainda um ensaio em branco, no qual o carvão sofreu todo o tipo de tratamentos que os outros usados em reacção, excepto o facto de não se ter feito passar etilbenzeno.

#### 3.5.1 - RESULTADOS CINÉTICOS

As condições experimentais usadas para todos os ensaios foram:

Temperatura de reacção:	350 °C
Caudal de etilbenzeno:	6 µl/min
Caudal de ar:	50 cm <sup>3</sup> /min
Massa de carvão:	0,200 g

No final de todos os ensaios, o carvão activado ficou em ambiente de azoto a 350 °C durante 60 min, deixando-se em seguida arrefecer em azoto durante 90 min, garantindo-se assim que todos os carvões tinham o mesmo tipo de tratamento após reacção.

Analizando a Tabela 3.49, observa-se que nos instantes iniciais a conversão é elevada, mas não se traduz na produção de qualquer dos produtos da reacção analisados. Nesta fase todo o etilbenzeno e mais provavelmente o estireno é depositado sob a forma de coque nos poros do carvão, o que é confirmado, como se verá posteriormente, pelo aumento de massa no catalisador e pela diminuição do volume de poros. Em princípio será o estireno o principal precursor da formação do coque, porque o estireno como hidrocarboneto insaturado tem mais apetência para formar coque, para além da sua conhecida facilidade para se polimerizar. Este facto já foi verificado nos ensaios de deposição na termobalança (secção 3.2.6). Ver-se-á adiante que o oxigénio também tem um papel importante na formação de coque.

Depois da fase inicial (acima dos 120min), a reacção tem tendência a estabilizar em torno da conversão de 30% e de um rendimento relativo em estireno de 60%. Para tempos

de reacção muito longos (acima de 2 dias) observa-se uma diminuição da conversão, acompanhada pela diminuição da massa do carvão por gasificação, como se mostrará posteriormente (ver Tabela 3.50). Se se representar a quantidade de estireno produzida por segundo e por grama de carvão, a que se chamará actividade em estireno, usando quer a massa do carvão no início da reacção quer no final, obtém-se o resultado apresentado na Figura 3.100. Como se pode observar, quando a actividade é calculada a partir da massa de carvão final, ela tem tendência a estabilizar, reforçando a hipótese da diminuição da conversão ser sobretudo resultante da perda de massa, pois quando a actividade é calculada em função da massa inicial acompanha o comportamento da conversão.

Tabela 3.49 - Resultados cinéticos para diferentes tempos de reacção

$t_{\text{reacção}}$ (min)	X (%)	$R_{\text{st}}$ (%)	$S_{\text{st}}$ (%)	$S_{\text{CO}_2}$ (%)	$S_{\text{CO}}$ (%)	$S_{\text{B}}$ (%)	$S_{\text{BA}}$ (%)	$S_{\text{AF}}$ (%)
0	-	-	-	-	-	-	-	-
1	100	0	0	0	0	0	0	0
5	99	2,4	2,4	6,6	4,2	3,2	0	0
30	41	24	34	6,2	2,2	2,7	5,4	0,66
60	43	24	33	7,2	2,9	1,0	3,9	1,3
120	28	18	68	10	4,4	1,0	6,0	3,4
180	34	19	59	7,8	3,4	0,43	2,7	1,6
259	32	20	65	8,0	3,6	0,30	2,4	0,90
592	32	20	65	7,7	3,6	0,14	1,2	0,47
1440	29	16	57	8,6	4,0	0,074	0,34	0,19
2880	28	14	52	9,0	4,3	0,085	0,59	0,31
4320	19	11	59	10	4,6	0,079	0,85	0,55

Quanto aos outros subprodutos da reacção, o  $\text{CO}_2$  e o CO aumentam ligeiramente durante a fase inicial, estabilizando depois por volta dos 9 e 4% respectivamente, embora apresentando uma ligeira tendência para aumentar com o decorrer da reacção. O benzeno produz-se essencialmente nos primeiros minutos da reacção, descendo rapidamente para valores residuais. O benzaldeído produz-se mais na fase inicial, chegando a valores da ordem dos 5 %, baixando depois para valores um pouco abaixo dos 1%. A acetofenona

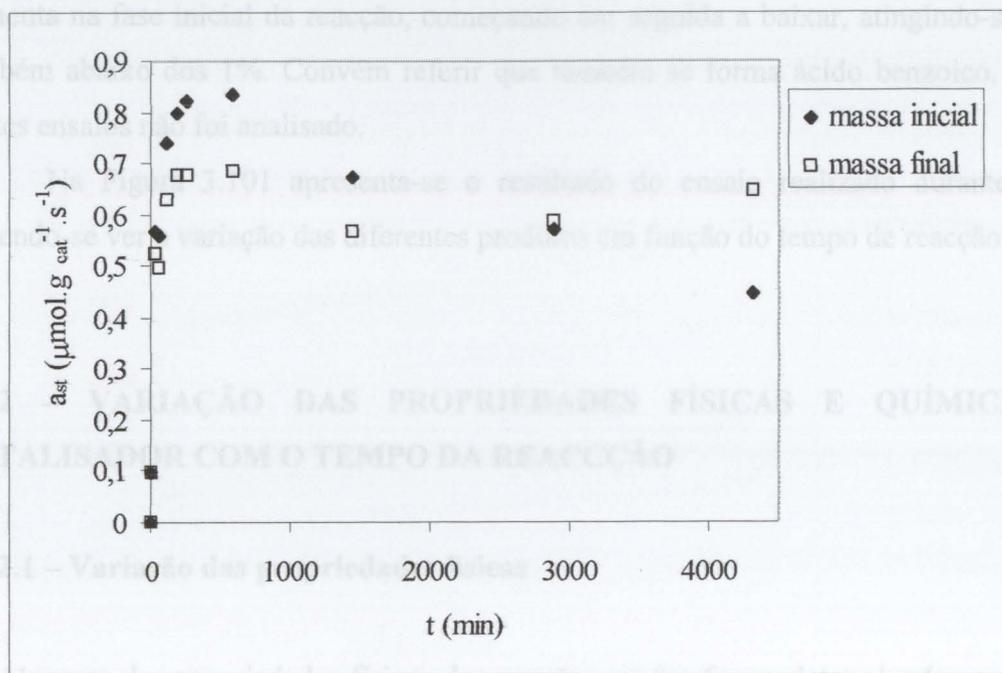


Figura 3.100 - Variação da actividade em estireno em função do tempo de reacção, calculada com base quer na massa inicial quer na massa final de carvão.

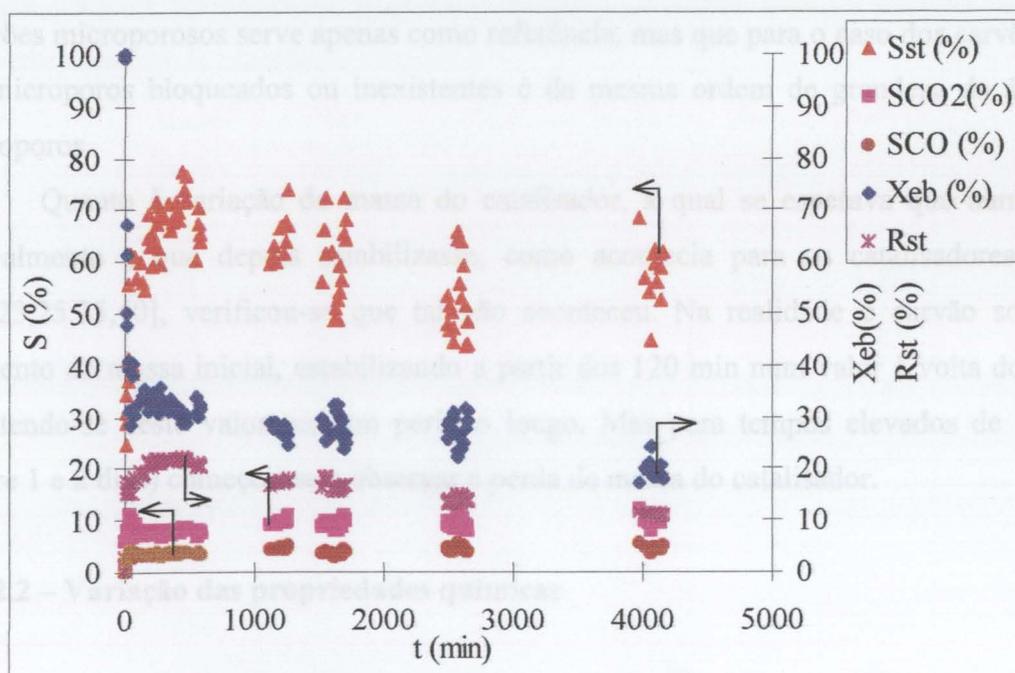


Figura 3.101 - Variação com o tempo de reacção da conversão do etilbenzeno, rendimento em estireno e rendimento relativo dos diferentes produtos.



aumenta na fase inicial da reacção, começando em seguida a baixar, atingindo-se valores também abaixo dos 1%. Convém referir que também se forma ácido benzoico, mas que nestes ensaios não foi analisado.

Na Figura 3.101 apresenta-se o resultado do ensaio realizado durante 3 dias, podendo-se ver a variação das diferentes produtos em função do tempo de reacção.

### **3.5.2 – VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO CATALISADOR COM O TEMPO DA REACÇÃO**

#### **3.5.2.1 – Variação das propriedades físicas**

Algumas das propriedades físicas dos carvões usados foram determinadas a partir das isotérmicas de adsorção de  $N_2$  a 77 K.

Da observação da Figura 3.102 e Tabela 3.50, vê-se que a obstrução dos poros ocorre sobretudo nos primeiros instantes da reacção. Aos 30min, o carvão já perdeu a maior parte da sua microporosidade. Apresentou-se a área BET, que para o caso dos carvões microporosos serve apenas como referência, mas que para o caso dos carvões com os microporos bloqueados ou inexistentes é da mesma ordem de grandeza da área dos mesoporos.

Quanto à variação de massa do catalisador, a qual se esperava que aumentasse inicialmente e que depois estabilizasse, como acontecia para os catalisadores ácidos [19,23,25,35,40], verificou-se que tal não aconteceu. Na realidade o carvão sofre um aumento de massa inicial, estabilizando a partir dos 120 min num valor à volta dos 25%, mantendo-se neste valor por um período longo. Mas para tempos elevados de reacção (entre 1 e 2 dias) começou-se a observar a perda de massa do catalisador.

#### **3.5.2.2 – Variação das propriedades químicas**

Para estudar as características químicas dos carvões sujeitos a diferentes tempos de reacção usaram-se diferentes técnicas:

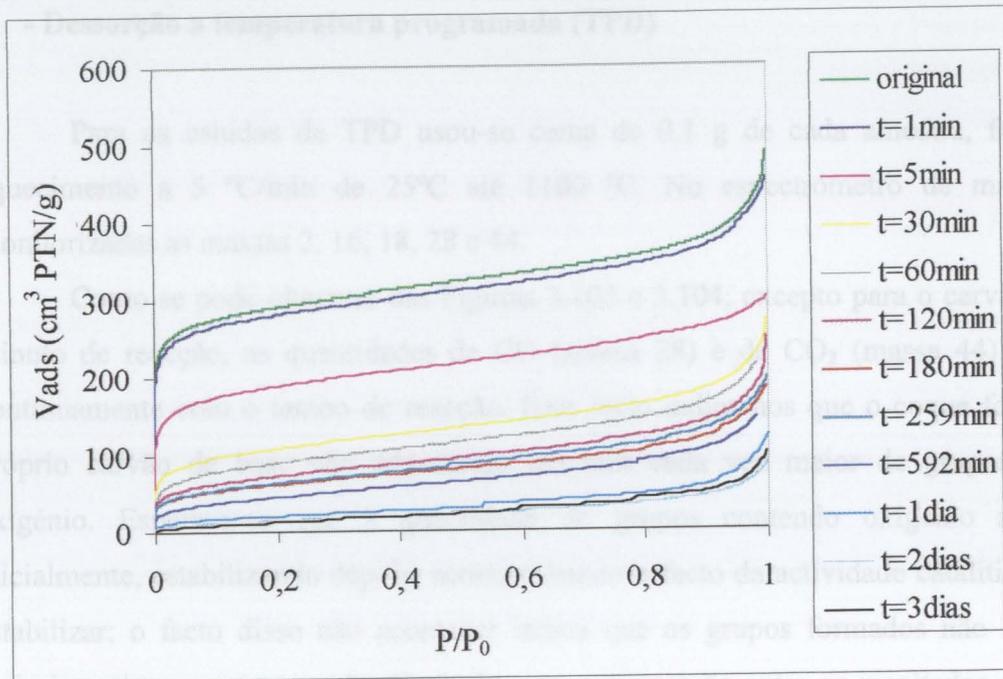


Figura 3.102 - Isotérmica de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K para os carvões sujeitos a diferentes tempos de reacção.

Tabela 3.50 - Características texturais e variação de massa para os carvões sujeitos a diferentes tempos de reacção.

t <sub>reacção</sub> (min)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>me</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	L <sub>1</sub> (nm)	Δm (%)
0	1092	155,3	0,401	0,91	0
1	1053	159,2	0,381	1,08	1,38
5	692,1	120,2	0,264	1,66	5,32
30	385,9	133,0	0,124	-	13,98
60	321,1	137,2	0,093	-	19,29
120	256,8	119,3	0,075	-	23,60
180	216,6	94,08	0,066	-	24,45
259	225,1	107,0	0,069	-	27,29
592	159,8	101,1	0,042	-	28,42
1440	71,60	73,34	0,0008	-	25,51
2880	48,32	50,54	0,002	-	2,82
4320	50,23	56,94	0,001	-	-26,94

### - Dessorção a temperatura programada (TPD)

Para os estudos de TPD usou-se cerca de 0,1 g de cada amostra, fazendo um aquecimento a 5 °C/min de 25°C até 1100 °C. No espectrómetro de massa foram monitorizadas as massas 2, 16, 18, 28 e 44.

Como se pode observar das Figuras 3.103 e 3.104, excepto para o carvão com um minuto de reacção, as quantidades de CO (massa 28) e de CO<sub>2</sub> (massa 44) aumentam continuamente com o tempo de reacção. Este facto indica-nos que o coque formado e o próprio carvão de base vão adquirindo um teor cada vez maior de grupos contendo oxigénio. Esperava-se que a quantidade de grupos contendo oxigénio aumentasse inicialmente, estabilizando depois, acompanhando o facto da actividade catalítica também estabilizar; o facto disso não acontecer indica que os grupos formados não são na sua maioria activos para a reacção. Fazendo uma comparação entre os resultados de TPD do carvão ROX após um dia de reacção e do carvão sujeito a uma oxidação em 5 % O<sub>2</sub> durante 20 h (ver Figura 3.105) (tratamento que, como se viu, aumenta a actividade do carvão para esta reacção) pode-se ver que após reacção praticamente só existe o pico do CO a baixas temperaturas e o pico do CO<sub>2</sub>, enquanto que no carvão oxidado existem os grupos que libertam CO a altas temperaturas (sobretudo grupos carbonilo tipo quinona), os quais são os centros activos para a reacção.

Na Tabela 3.51 e Figura 3.106 apresentam-se as quantidades de CO e CO<sub>2</sub>, obtidas pela integração dos picos de TPD.

Nestes carvões, ao contrário dos que não são sujeitos a reacção, para além dos picos de CO e CO<sub>2</sub> também se observa desorção de H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, picos nas massas 2 e 18 respectivamente (ver Figura 3.107 e 3.108). Isto dever-se-á ao facto de o coque conter uma grande quantidade de hidrogénio e oxigénio, que quando aquecido sofre uma pirólise libertando H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

### - Ensaio termogravimétrico de oxidação a temperatura programada (TPO)

Nestes ensaios pretendia-se ver a diferente reactividade do coque formado e do carvão de base.

Tal como se esperava, o coque é mais reactivo que o carvão usado, pois enquanto que para o carvão o máximo da velocidade de oxidação é cerca dos 600 °C, para o coque

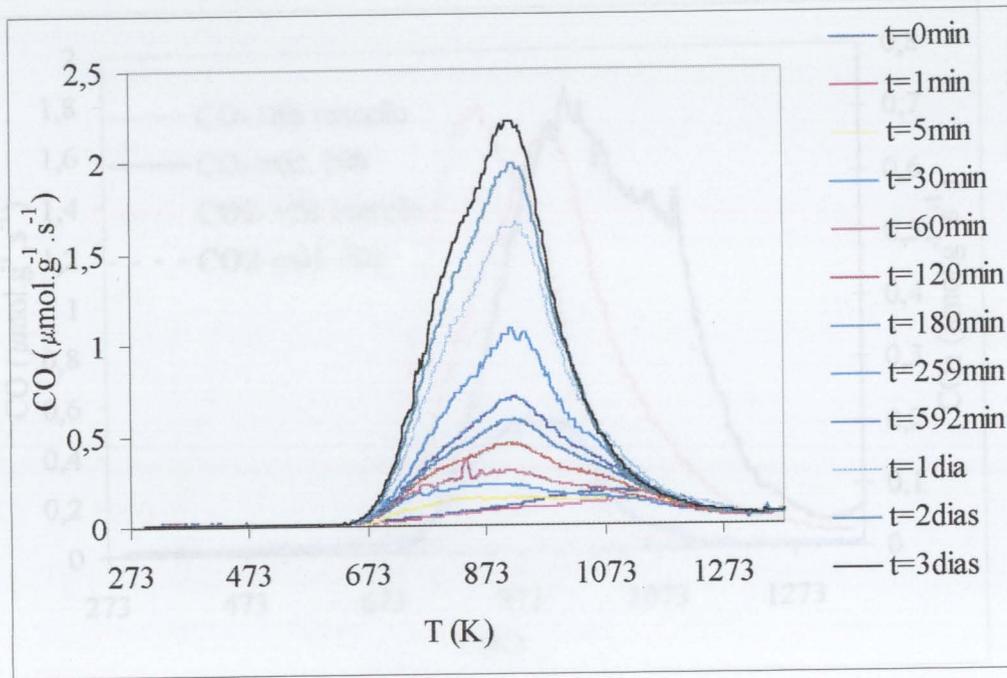


Figura 3.103 - Dessorção do CO para os carvões sujeitos a diferentes tempos de reacção.

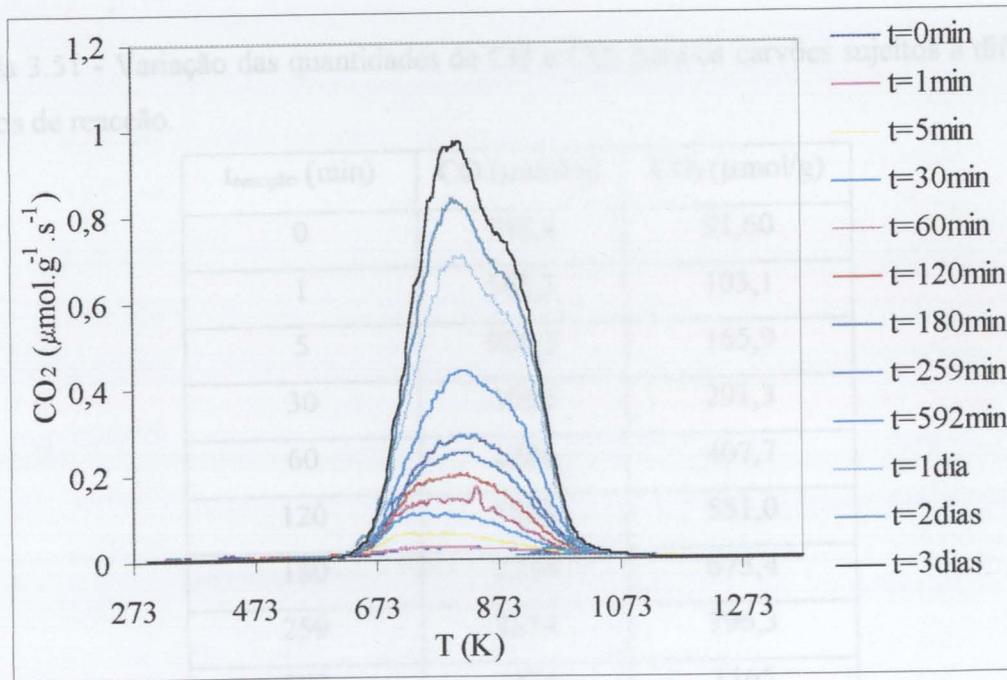


Figura 3.104 - Dessorção do CO<sub>2</sub> para os carvões sujeitos a diferentes tempos de reacção.

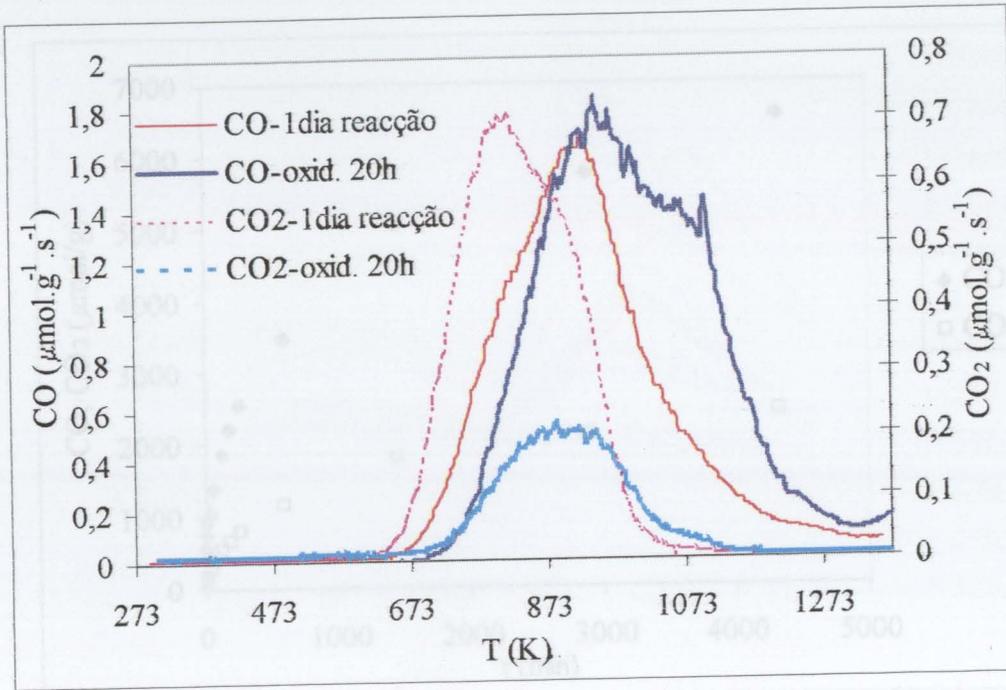


Figura 3.105 - Comparação dos resultados de TPD de um carvão ROX após um dia de reação e um sujeito a uma oxidação em 5 % O<sub>2</sub> durante 20 h.

Tabela 3.51 - Variação das quantidades de CO e CO<sub>2</sub> para os carvões sujeitos a diferentes tempos de reação.

t <sub>reacção</sub> (min)	CO ( $\mu\text{mol/g}$ )	CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/g}$ )
0	748,4	91,60
1	565,3	103,1
5	926,3	165,9
30	1052	291,3
60	1388	407,7
120	1858	551,0
180	2234	675,4
259	2554	796,3
592	3474	1165
1440	5043	1814
2880	5756	2112
4320	6514	2421

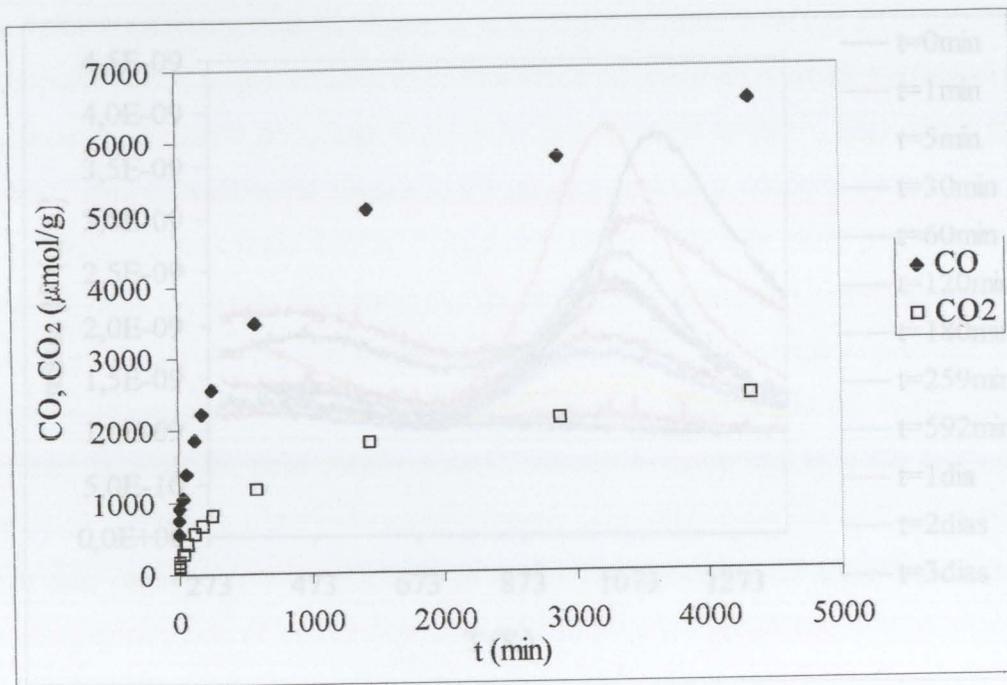


Figura 3.106 - Representação gráfica das quantidades de CO e CO<sub>2</sub> libertadas por TPD em função do tempo de reacção.

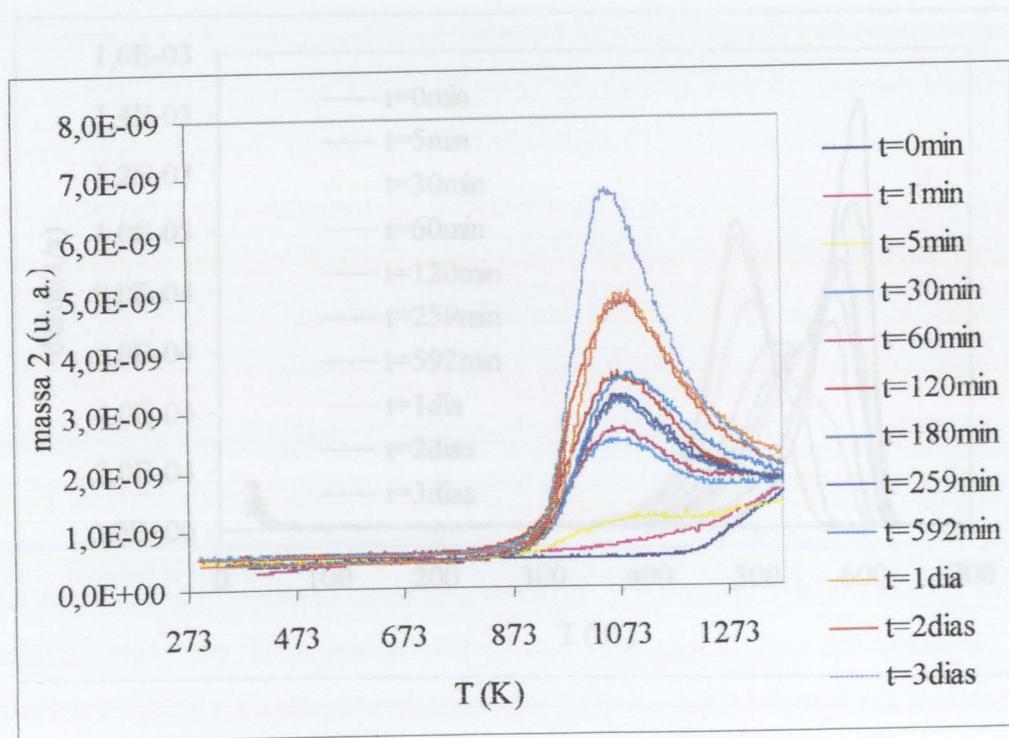


Figura 3.109 - Resultados de TGA para a oxidação a temperatura programada dos carvões

Figura 3.107 - Dessorção do H<sub>2</sub> para os carvões sujeitos a diferentes tempos de reacção.

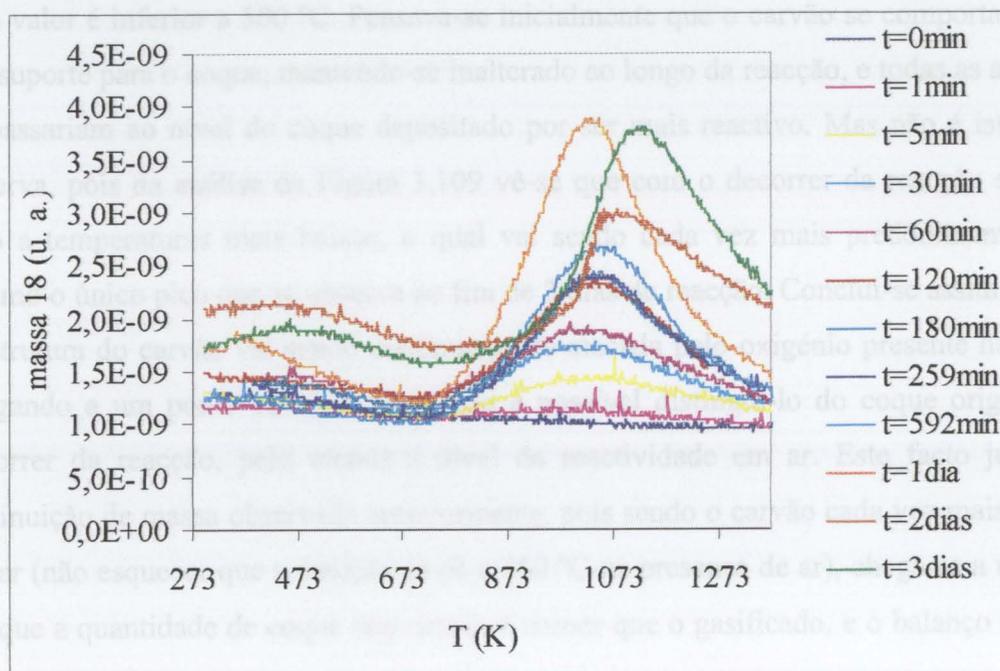


Figura 3.108 - Dessorção do  $H_2O$  para os carvões sujeitos a diferentes tempos de reacção.

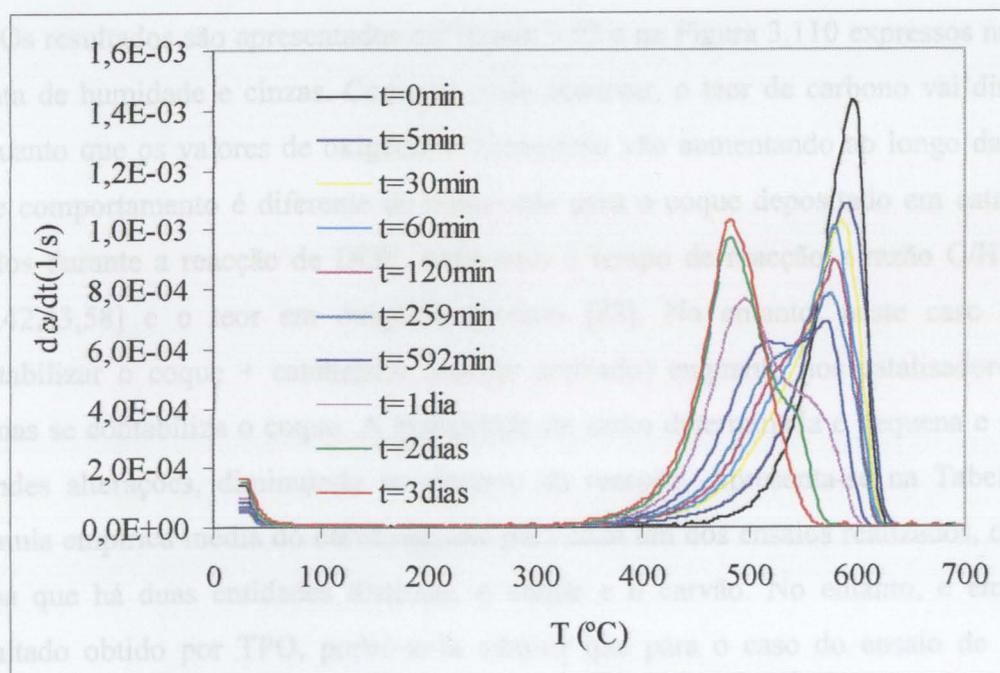


Figura 3.109 - Resultados de TG para a oxidação a temperatura programada dos carvões sujeitos a diferentes tempos de reacção.

esse valor é inferior a 500 °C. Pensava-se inicialmente que o carvão se comportaria como um suporte para o coque, mantendo-se inalterado ao longo da reacção, e todas as alterações se passariam ao nível do coque depositado por ser mais reactivo. Mas não é isto que se observa, pois da análise da Figura 3.109 vê-se que com o decorrer da reacção surge um pico a temperaturas mais baixas, o qual vai sendo cada vez mais predominante, sendo mesmo o único pico que se observa ao fim de 3 dias de reacção. Conclui-se assim que toda a estrutura do carvão vai sendo continuamente atacada pelo oxigénio presente na reacção chegando a um ponto em que quase não é possível distingui-lo do coque originado no decorrer da reacção, pelo menos a nível da reactividade em ar. Este facto justifica a diminuição de massa observada anteriormente, pois sendo o carvão cada vez mais reactivo em ar (não esquecer que a reacção se dá a 350 °C na presença de ar), chega-se a um ponto em que a quantidade de coque depositado é menor que o gasificado, e o balanço de massa torna-se negativo.

#### - Ensaio de análise elementar

Os resultados são apresentados na Tabela 3.52 e na Figura 3.110 expressos numa base isenta de humidade e cinzas. Como se pode observar, o teor de carbono vai diminuindo enquanto que os valores de oxigénio e hidrogénio vão aumentando ao longo da reacção. Este comportamento é diferente do observado para o coque depositado em catalisadores ácidos durante a reacção de DOE, onde com o tempo de reacção a razão C/H aumenta [23,42,43,58] e o teor em oxigénio diminui [23]. No entanto, neste caso está-se a contabilizar o coque + catalisador (carvão activado) enquanto nos catalisadores ácidos apenas se contabiliza o coque. A quantidade de azoto determinada é pequena e não sofre grandes alterações, diminuindo no decurso da reacção. Apresenta-se na Tabela 3.52 a fórmula empírica média do carvão+coque para cada um dos ensaios realizados, embora se saiba que há duas entidades distintas, o coque e o carvão. No entanto, e em face do resultado obtido por TPO, poder-se-ia admitir que para o caso do ensaio de 3 dias, a fórmula apresentada,  $C_{4,8}H_{1,4}O$  seria representativa do carvão final. Esta fórmula empírica é semelhante à obtida para o coque activo depositada nos catalisadores com propriedades ácidas [34]. Convém referir que a polinaftoquinona tem uma fórmula empírica  $C_5H_2O$ , a qual tem sido apontada por muitos autores [19,23,34,41] como a estrutura representativa dos centros activos para a reacção de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno.

Tabela 3.52 - Análise elementar (em base isenta de humidade e cinzas) para os carvões sujeitos a diferentes tempos de reacção.

$t_{\text{reacção}}$ (min)	C (wt%)	H (wt %)	N (wt %)	O (wt %)	Fórmula empírica
0	97,65	0,27	0,52	1,56	$C_{83}H_{2,8}O$
1	97,74	0,21	0,44	1,61	$C_{81}H_{2,1}O$
5	96,91	0,38	0,47	2,25	$C_{57}H_{2,7}O$
30	94,91	0,71	0,42	3,97	$C_{32}H_{2,9}O$
60	93,99	0,86	0,42	4,73	$C_{26}H_{2,9}O$
120	92,16	0,95	0,40	6,50	$C_{19}H_{2,3}O$
180	90,94	1,09	0,36	7,60	$C_{16}H_{2,3}O$
259	89,59	1,00	0,32	9,09	$C_{13}H_{1,8}O$
592	86,46	1,28	0,33	11,92	$C_{9,7}H_{1,7}O$
1440	81,82	1,50	0,29	16,39	$C_{6,7}H_{1,5}O$
2880	78,35	1,72	0,26	19,67	$C_{5,3}H_{1,4}O$
4320	76,53	1,92	0,22	21,33	$C_{4,8}H_{1,4}O$

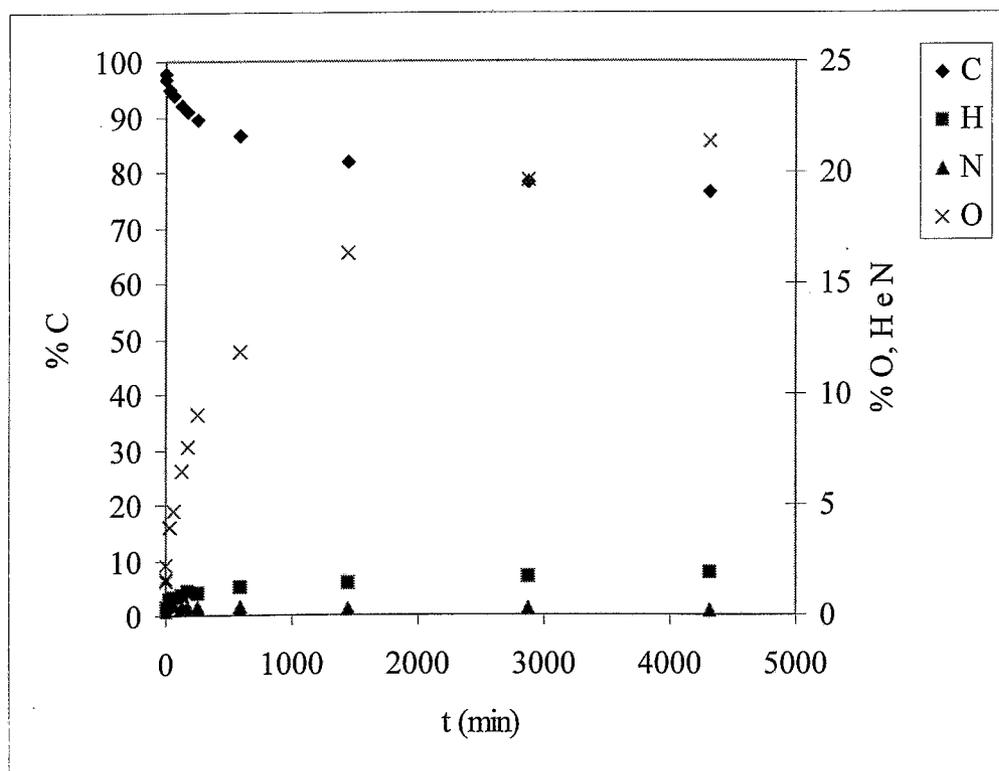


Figura 3.110 - Variação de cada um dos elementos (em base isenta de humidade e cinzas) para os carvões sujeitos a diferentes tempos de reacção.

## - Ensaio de FTIR

Não se representaram os espectros para os ensaios com tempos de reacção inferiores a 180 min, pois para esses, devido a limitações de análise, não se consegue observar qualquer banda, e só a partir do ensaio com 592 min se conseguem visualizar perfeitamente as bandas de absorção no infravermelho.

Como se pode observar da Figura 3.111, para tempos de reacção maiores obtêm-se bandas mais intensas, o que é indicativo do aumento dos grupos superficiais. Nos carvões activados após reacção, os espectros de FTIR são ligeiramente diferentes dos dos carvões activados oxidados. O coque depositado apresenta grande teor de oxigénio, logo grandes quantidades de grupos superficiais. Enquanto nos carvões oxidados o máximo de percentagem em oxigénio obtido é de cerca de 13 % para a amostra A5 (ver Tabela 3.28), para o carvão após 3 dias de reacção a percentagem é de cerca de 21 % (ver Tabela 3.52). Outra diferença significativa é o teor de hidrogénio que é muito elevado nos carvões com coque, o que denota que este será muito menos condensado que o carvão activado. Na Figura 3.111 observam-se várias bandas em vez das 3 usualmente obtidas para os carvões activados oxidados, sendo o espectro bastante melhor definido. Para além das bandas a  $1750\text{ cm}^{-1}$  resultante do estiramento C=O em anidridos carboxílicos e lactonas, a  $1600\text{ cm}^{-1}$  resultante dos grupos carbonilo-quinona e grupos ceto-enol, e a  $1250\text{ cm}^{-1}$  resultante do estiramento C-O em éteres, fenóis, anidridos carboxílicos e lactonas, observam-se outras bandas: uma banda a  $1850\text{ cm}^{-1}$  que resulta de grupos anidridos cíclicos conjugados que dão origem a duas bandas ( $1750\text{ cm}^{-1}$  e  $1850\text{ cm}^{-1}$ ) [99,149,149]. Estes mesmos grupos podem ser a origem das bandas a  $900$  e a  $730\text{ cm}^{-1}$  [91]. A banda a  $1465$  pode ser associada com a ligação -OH dos grupos fenóis [93]. As várias bandas abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  podem ser associadas a grupos tipo oxirano que apresentam bandas a  $1250\text{ cm}^{-1}$ , a  $810\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  e a  $750\text{-}860\text{ cm}^{-1}$  [148] e ainda a vários tipos de hidrogénio ligados a anéis aromáticos [99,148].

### 3.5.3 - Ensaio de longa duração com outras condições experimentais

Nos ensaios de longa duração, verificou-se que nas condições descritas ao fim de 2 dias a massa de carvão começava a diminuir, o que se explica pela gasificação do material devido ao aumento progressivo da sua reactividade em ar. Resolveu-se então fazer ensaios de longa duração em condições menos drásticas do ponto de vista da oxidação.

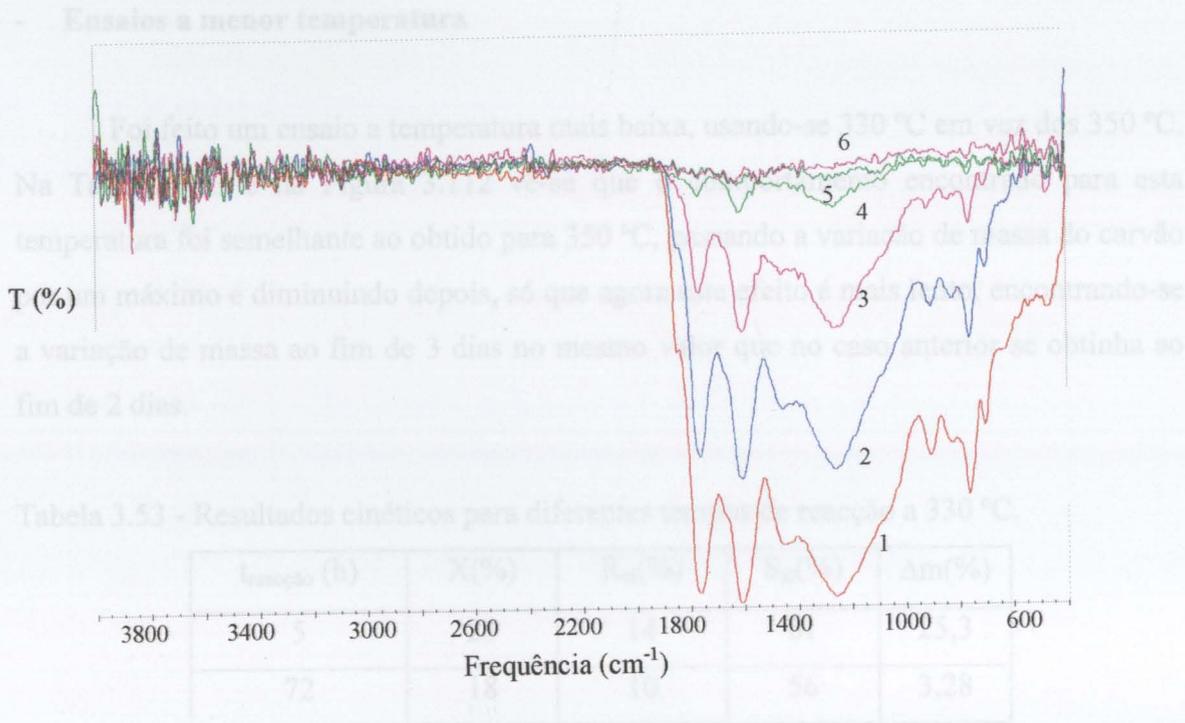


Figura 3.111 - Resultados de FTIR dos carvões sujeitos a diferentes tempos de reacção (1 - 4320 min, 2 - 2880 min, 3 - 1440 min, 4 - 592 min, 5 - 259 min e 6 - 180 min).

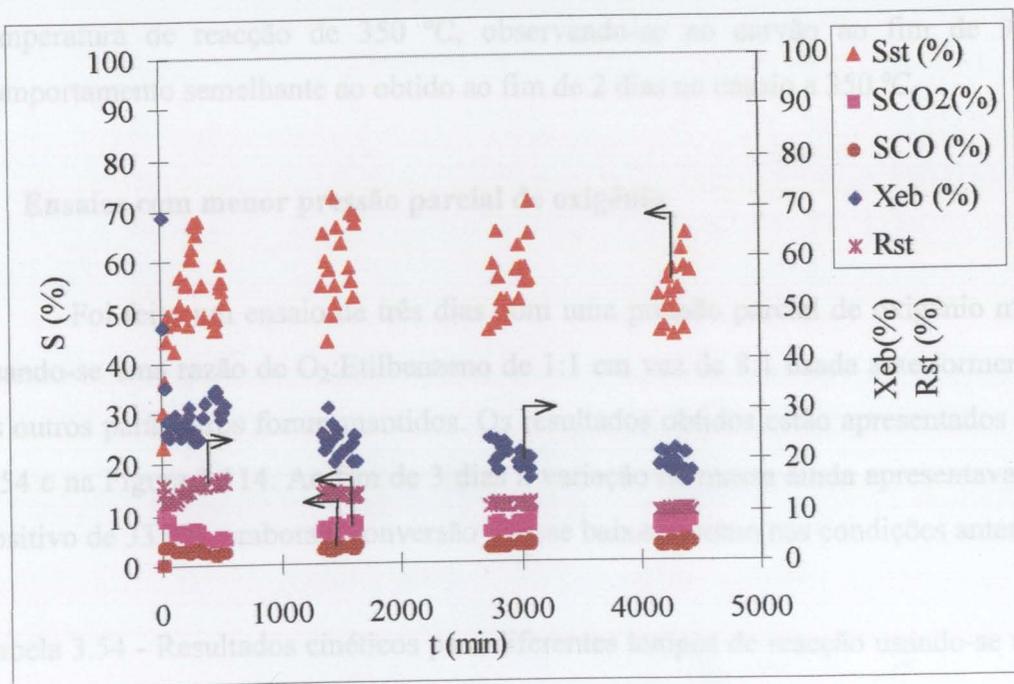


Figura 3.112 - Variação com o tempo de reacção da conversão do etilbenzeno, rendimento em estireno e selectividade dos diferentes produtos para temperatura de reacção de 330 °C.

### - Ensaio a menor temperatura

Foi feito um ensaio a temperatura mais baixa, usando-se 330 °C em vez dos 350 °C. Na Tabela 3.53 e na Figura 3.112 vê-se que o comportamento encontrado para esta temperatura foi semelhante ao obtido para 350 °C, passando a variação de massa do carvão por um máximo e diminuindo depois, só que agora este efeito é mais lento, encontrando-se a variação de massa ao fim de 3 dias no mesmo valor que no caso anterior se obtinha ao fim de 2 dias.

Tabela 3.53 - Resultados cinéticos para diferentes tempos de reacção a 330 °C.

$t_{\text{reacção}}$ (h)	X(%)	$R_{\text{st}}$ (%)	$S_{\text{st}}$ (%)	$\Delta m$ (%)
5	23	14	61	25,3
72	18	10	56	3,28

Para confirmar que o carvão estava a ter o mesmo tipo de comportamento, fizeram-se os ensaios de TPO para os carvões no final dos ensaios a 330 °C. Como se pode ver da Figura 3.113, o comportamento do carvão à oxidação é semelhante ao obtido com a temperatura de reacção de 350 °C, observando-se no carvão ao fim de 3 dias um comportamento semelhante ao obtido ao fim de 2 dias no ensaio a 350 °C.

### - Ensaio com menor pressão parcial de oxigénio

Foi feito um ensaio de três dias com uma pressão parcial de oxigénio mais baixa, usando-se uma razão de O<sub>2</sub>:Etilbenzeno de 1:1 em vez de 8:1 usada anteriormente. Todos os outros parâmetros foram mantidos. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.54 e na Figura 3.114. Ao fim de 3 dias a variação de massa ainda apresentava um saldo positivo de 33,8%, embora a conversão tivesse baixado como nas condições anteriores.

Tabela 3.54 - Resultados cinéticos para diferentes tempos de reacção usando-se uma razão de O<sub>2</sub>:Etilbenzeno de 1:1.

$t_{\text{reacção}}$ (h)	X(%)	$R_{\text{st}}$ (%)	$S_{\text{st}}$ (%)	$\Delta m$ (%)
5	18	14	78	21,7
72	12	7,9	64	33,8

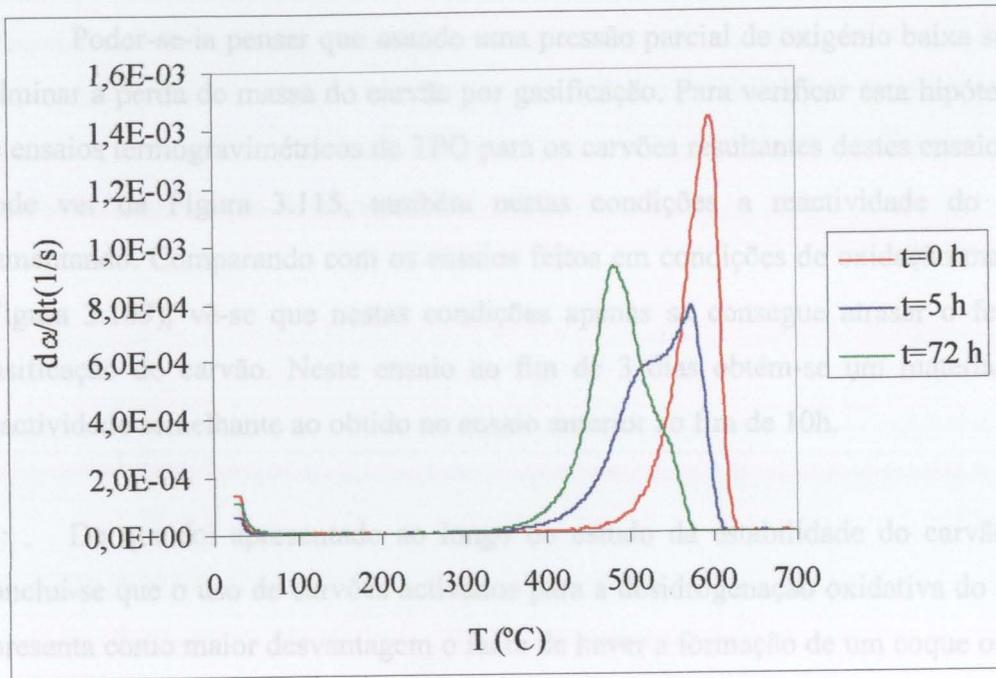


Figura 3.113 - Resultados de TG para a oxidação a temperatura programada dos carvões sujeitos a diferentes tempos de reacção para temperatura de reacção de 330 °C.

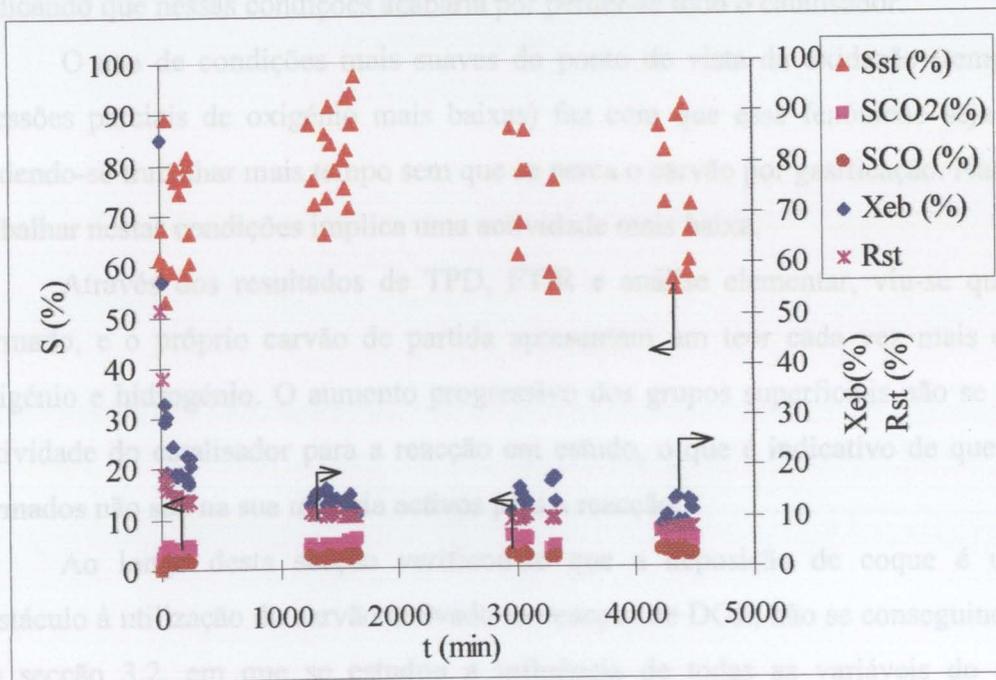


Figura 3.114 - Variação com o tempo de reacção da conversão do etilbenzeno, rendimento em estireno e selectividade dos diferentes produtos para razão 1:1 de  $O_2:EB$ .

Poder-se-ia pensar que usando uma pressão parcial de oxigénio baixa se conseguia eliminar a perda de massa do carvão por gasificação. Para verificar esta hipótese fizeram-se ensaios termogravimétricos de TPO para os carvões resultantes destes ensaios. Como se pode ver da Figura 3.115, também nestas condições a reactividade do carvão vai aumentando. Comparando com os ensaios feitos em condições de oxidação mais drásticas (Figura 3.109), vê-se que nestas condições apenas se consegue atrasar o fenómeno da gasificação do carvão. Neste ensaio ao fim de 3 dias obtém-se um material com uma reactividade semelhante ao obtido no ensaio anterior ao fim de 10h.

Do que foi apresentado ao longo do estudo da estabilidade do carvão ROX 0.8 conclui-se que o uso de carvões activados para a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno apresenta como maior desvantagem o facto de haver a formação de um coque oxigenado, o qual para além de bloquear grande parte da área microporosa do carvão (resultados das isotérmicas de N<sub>2</sub> a 77K), vai fazendo com que ele seja progressivamente mais reactivo para a oxidação (resultados de TPO). Nas condições normalmente usadas neste trabalho, verificou-se que entre um e dois dias de reacção começa a diminuir a massa de carvão, indicando que nessas condições acabaria por perder-se todo o catalisador.

O uso de condições mais suaves do ponto de vista da oxidação (temperaturas e pressões parciais de oxigénio mais baixas) faz com que esse fenómeno seja retardado, podendo-se trabalhar mais tempo sem que se perca o carvão por gasificação. Naturalmente, trabalhar nestas condições implica uma actividade mais baixa.

Através dos resultados de TPD, FTIR e análise elementar, viu-se que o coque formado, e o próprio carvão de partida apresentam um teor cada vez mais elevado de oxigénio e hidrogénio. O aumento progressivo dos grupos superficiais não se reflecte na actividade do catalisador para a reacção em estudo, o que é indicativo de que os grupos formados não são na sua maioria activos para a reacção.

Ao longo desta secção verificou-se que a deposição de coque é um grande obstáculo à utilização do carvão activado na reacção de DOE, não se conseguindo evitá-la. Na secção 3.2, em que se estudou a influência de todas as variáveis do processo - temperatura e pressões parciais dos reagentes - observou-se que a deposição de coque ocorria sempre. Na secção 3.2.6 verificou-se que à temperatura em que a velocidade de deposição de coque é igual à de gasificação não era possível trabalhar. Em todos os estudos realizados com carvão activado [62,65-67] houve inevitavelmente deposição de coque. No entanto Drago e Jurczyk [58], sugerindo que a deposição de coque se deveria à

polimerização do estireno e subsequente decomposição térmica, usaram inibidores de polimerização, verificando que o  $\text{CBr}_4$  impedia a formação de coque. No presente trabalho reproduziram-se as condições usadas por Drago e Jurczyk, mas verificou-se sempre a ocorrência de deposição de coque.

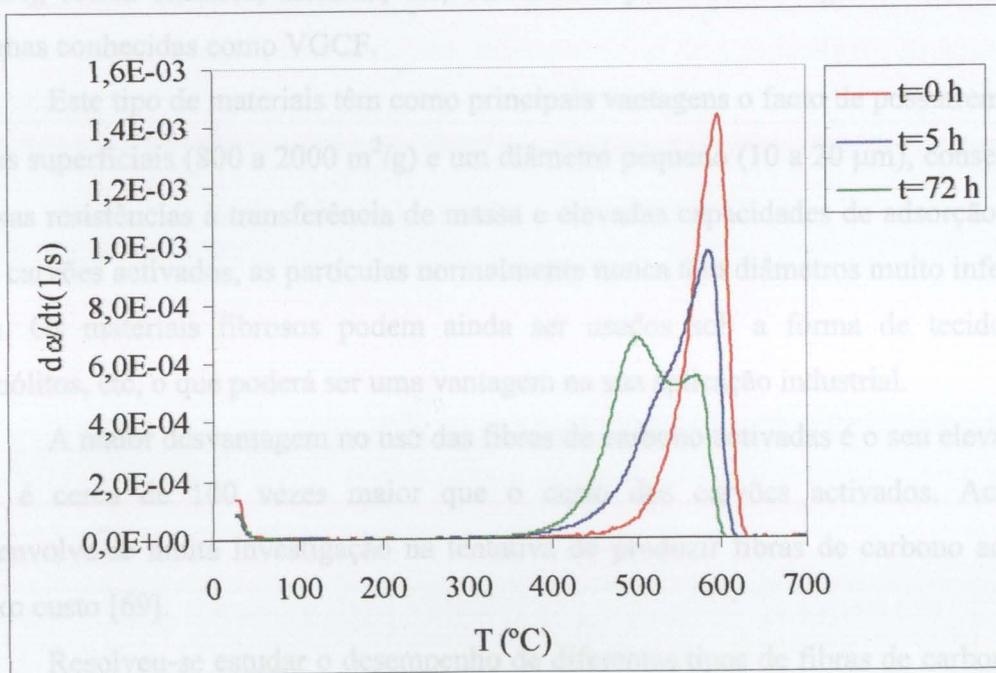


Figura 3.115 - Resultados de TG para a oxidação a temperatura programada dos carvões sujeitos a diferentes tempos de reacção para razão 1:1 de  $\text{O}_2$ :EB.

Estudaram-se as seguintes fibras de carbono:

F1 - Fibra PAN, FE-200, Toho Rayon,  $S_{\text{AGT}}=1300\text{m}^2/\text{g}$ .

F2 - Fibra PAN, FE-400, Toho Rayon,  $S_{\text{AGT}}=1500\text{m}^2/\text{g}$ .

F3 - Fibra VGCF produzida no L.C.M., sem activar.

F4 - Fibra resina fenólica, Kuraray FT300,  $S_{\text{AGT}}=1000\text{m}^2/\text{g}$ .

F5 - Fibra resina fenólica, Kuraray FT303,  $S_{\text{AGT}}=1500\text{m}^2/\text{g}$ .

F6 - Fibra resina fenólica, Kuraray FT302,  $S_{\text{AGT}}=2000\text{m}^2/\text{g}$ .

F7 - Fibra Nomex carbonizada  $850^{\circ}\text{C}$ , sem activar.

F8 - Fibra Nomex carbonizada  $850^{\circ}\text{C}$ , activada c/  $\text{H}_2\text{O}$   $700^{\circ}\text{C}$  (B.O. = 25%).

F9 - Fibra Kevlar carbonizada  $850^{\circ}\text{C}$ , sem activar.

F10 - Fibra Kevlar carbonizada  $850^{\circ}\text{C}$ , activada c/  $\text{H}_2\text{O}$   $700^{\circ}\text{C}$  (B.O. = 25%).

### 3.6 - TESTE DE DIFERENTES FIBRAS DE CARBONO

As fibras de carbono activadas têm surgido recentemente como um material promissor em catálise. Estes materiais são obtidos a partir da activação de fibras de carbono, as quais são produzidas a partir de diferentes precursores como o poliacrilonitrilo (PAN), resina fenólica, alcatrão, etc, ou ainda a partir da fase gasosa (metano), estas últimas conhecidas como VGCF.

Este tipo de materiais têm como principais vantagens o facto de possuírem elevadas áreas superficiais (800 a 2000 m<sup>2</sup>/g) e um diâmetro pequeno (10 a 20 µm), conseguindo-se baixas resistências à transferência de massa e elevadas capacidades de adsorção. No caso dos carvões activados, as partículas normalmente nunca têm diâmetros muito inferiores a 1 mm. Os materiais fibrosos podem ainda ser usados sob a forma de tecido, feltros, monólitos, etc, o que poderá ser uma vantagem na sua aplicação industrial.

A maior desvantagem no uso das fibras de carbono activadas é o seu elevado custo, que é cerca de 100 vezes maior que o custo dos carvões activados. Actualmente desenvolve-se muita investigação na tentativa de produzir fibras de carbono activadas a baixo custo [69].

Resolveu-se estudar o desempenho de diferentes tipos de fibras de carbono, por se tratar de um material promissor em catálise e por não haver na literatura qualquer estudo deste tipo de materiais na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno.

Estudaram-se as seguintes fibras de carbono:

**F1** – Fibra PAN, FE-200, Toho Rayon,  $S_{BET} \approx 750 \text{ m}^2/\text{g}$ .

**F2** - Fibra PAN, FE-400, Toho Rayon,  $S_{BET} \approx 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ .

**F3** – Fibra VGCF produzida no L.C.M., sem activar.

**F4** – Fibra resina fenólica, Kuraray FT300,  $S_{BET} \approx 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ .

**F5** - Fibra resina fenólica, Kuraray FT303,  $S_{BET} \approx 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ .

**F6** - Fibra resina fenólica, Kuraray FT302,  $S_{BET} \approx 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ .

**F7** - Fibra Nomex carbonizada 850 °C, sem activar.

**F8** - Fibra Nomex carbonizada 850 °C, activada c/ H<sub>2</sub>O 700°C (B.O.=25%).

**F9** – Fibra Kevlar carbonizada 850 °C, sem activar.

**F10** - Fibra Kevlar carbonizada 850 °C, activada c/ H<sub>2</sub>O 700°C (B.O.=25%).

**F11** - Fibra alcatrão Donacarbo S-231, sem activar, Osaka Gas.

**F12** - Fibra alcatrão FN-100PS10, Osaka Gas,  $S_{BET} \approx 1000 \text{m}^2/\text{g}$ .

**F13** - Fibra alcatrão FN-100PS15, Osaka Gas,  $S_{BET} \approx 1500 \text{m}^2/\text{g}$ .

**F14** - Fibra alcatrão FN-100PS20, Osaka Gas,  $S_{BET} \approx 2000 \text{m}^2/\text{g}$ .

As áreas BET apresentadas são as fornecidas pelo fabricante. Os materiais sem activar não têm praticamente porosidade nenhuma, pelo que a sua área específica corresponde à área geométrica.

### 3.6.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS ESTUDAS

#### - Análise imediata

Na Tabela 3.55 apresentam-se os resultados obtidos.

Tabela 3.55 - Análise imediata das fibras estudadas.

Amostra	Humidade (%)	Voláteis (%)	C <sub>fixo</sub> (%)	Cinzas (%)
F1	18,02	15,02	64,31	2,66
F2	25,05	11,25	59,58	4,12
F4	15,04	6,42	77,28	1,27
F5	3,79	12,21	84,47	0
F6	3,85	7,51	88,51	0,13
F7	11,77	8,71	78,00	1,52
F8	17,15	17,51	65,16	0,18
F9	8,55	11,25	77,97	2,23
F10	15,49	12,68	69,02	2,81
F11	6,49	4,51	88,12	0,88
F12	16,19	6,28	77,29	0,24
F13	10,24	7,67	81,22	0,87
F14	4,31	11,53	81,58	2,59

### - Propriedades texturais

As características texturais das fibras estudadas foram obtidas a partir das isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K, e estão apresentadas na Tabela 3.56. A área BET não tem significado físico para sólidos microporosos, no entanto ela é apresentada como referência, já que é o valor referido pelo fabricante.

Tabela 3.56 – Propriedades texturais das fibras estudadas.

Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>me</sub> (m <sup>2</sup> /g)	W <sub>01</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	W <sub>02</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	L <sub>1</sub> (nm)	S <sub>m1</sub> (m <sup>2</sup> /g)
F1	981,7	0,401	27,5	0,362	0,040	0,90	802
F2	1295	0,586	30,1	0,471	0,119	1,35	699
F4	905,3	0,349	17,6	0,343	-	0,53	1303
F5	2332	1,025	56,9	0,818	0,148	1,42	1148
F6	2165	0,885	58,2	0,761	0,124	1,24	1228
F8	909,9	0,354	8,4	0,351	0,004	0,51	1365
F9	30,5	0,010	10,2	0,009	-	-	-
F10	752,2	0,285	45,9	0,280	0,007	0,63	892
F12	1364	0,560	12,1	0,502	0,060	0,98	1024
F13	1703	0,743	22,9	0,570	0,176	1,27	895
F14	2237	1,101	57,9	0,689	0,487	1,58	870
F6 <sub>oxid</sub>	2005	0,854	87,7	0,652	0,204	1,32	988

### 3.6.2 - RESULTADOS CINÉTICOS.

As condições experimentais usadas para todos os ensaios foram:

Temperatura de reacção:	350 °C
Caudal de etilbenzeno:	6 µl/min
Caudal de ar:	50 cm <sup>3</sup> /min
Massa de fibra:	0,200 g
Tempo de reacção:	5 h

Na Tabela 3.57 apresentam-se alguns dos resultados cinéticos obtidos neste estudo.

Tabela 3.57 - Resultados cinéticos para as diferentes fibras estudadas.

Amostra	X (%)	R <sub>st</sub> (%)	S <sub>st</sub> (%)	S <sub>CO2</sub> (%)	S <sub>CO</sub> (%)	a (μmol.g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Δm (%)
F1	11,9±2,2	6,08±0,13	64,0±5,6	12,0±0,8	4,26±0,26	0,91 ±0,05	13,5
F2	23,1±1,2	14,6±0,6	53,0±11,1	19,0±3,5	6,21±1,2	0,47 ±0,09	17,2
F3	0	-	-	-	-	-	-
F4	7,54±1,08	4,48±0,21	61,7±9,8	18,0±2,6	7,68±1,12	0,31±0,04	8,8
F5	38,4±1,3	29,1±0,08	76,6±3,5	12,8±0,4	4,95±0,19	1,55±0,05	40,1
F6	51,4±3,1	36,5±3,3	71,7±7,0	10,9±1,6	3,45±0,36	2,06±0,12	40,7
F7	6,44±1,96	1,37±0,07	27,8±18,4	30±18	8,62±2,3	0,27±0,08	1,83
F8	12,7±2,4	4,89±0,09	40,7±8,3	23,6±4,4	7,9±1,5	0,53±0,10	18,5
F9	11,4±1,2	4,33±0,08	38,8±4,2	29,2±2,9	7,72±0,72	0,47±0,05	-11,5
F10	12,8±1,0	9,68±0,43	77,1±9,2	38,6±3,5	8,86±0,82	0,52±0,04	-2,4
F11	0	-	-	-	-	-	-
F12	30,3±3,9	17,8±2,0	59,5±1,9	7,62±0,60	2,97±0,26	1,21±0,15	27,0
F13	54,3±3,4	30,3±1,1	56,5±4,8	7,48±0,43	3,02±0,18	2,22±0,14	41,9
F14	50,4±1,7	30,8±0,8	61,7±3,6	5,85±0,2	2,27±0,10	2,04±0,07	27,0
F6 <sub>oxid</sub>	51,0±3,5	25,9±3,5	51,5±5,7	9,18±1,04	3,72±0,42	2,02±0,14	42,0

Convém referir que as fibras não activadas F3 e F11 não apresentaram actividade para a reacção de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, pelo que estas fibras não serão mais referenciadas. A ausência de actividade destes materiais reside na sua pequena área específica.

#### - Ensaio com as fibras de resina fenólica:

Foram estudadas três fibras de resina fenólica activadas comerciais com diferentes áreas superficiais. Segundo o fabricante uma teria 1000 m<sup>2</sup>/g (amostra F4), outra 1500m<sup>2</sup>/g (amostra F5) e a outra 2000 m<sup>2</sup>/g (amostra F6). Da análise dos isotérmicas de adsorção para estas amostras obtiveram-se resultados concordantes, excepto para amostra F5, a qual em vez dos 1500 m<sup>2</sup>/g tem cerca de 2300 m<sup>2</sup>/g, sendo a sua área BET superior à da amostra F6. Como se pode ver na Figura 3.116, há uma grande diferença entre a isotérmica da

amostra F4 e as isotérmicas das amostras F5 e F6. A amostra F4 para além de ter um menor volume de microporos, cerca de um terço das restantes amostras, tem os microporos mais pequenos, com uma dimensão média de 0,53 nm. As outras duas amostras apresentam na isotérmica um cotovelo muito mais aberto, que se reflecte numa dimensão de microporos mais elevada, sendo mais do dobro da obtida para a amostra F4.

Dos resultados da análise imediata para estas amostras verificou-se que a amostra F4 tinha um valor elevado de humidade, cerca de 15% para cerca de 4% nas restantes amostras, mas isso poderá estar relacionado com o tempo de exposição ao ar, que não deverá ter sido o mesmo para todos os materiais.

Dos resultados cinéticos para estas amostras observa-se um aumento da conversão com o aumento da área BET dado pelo fornecedor, enquanto que a selectividade em CO<sub>2</sub> e CO têm um comportamento inverso. Há sobretudo uma grande diferença entre os resultados obtidos para a amostra F4 e para as amostras F5 e F6. Olhando para o gráfico da conversão em função do tempo de reacção (Figura 3.117), observa-se que no caso da amostra F4 a curva baixa rapidamente nos instantes iniciais, enquanto que nas amostras com maior área a diminuição é muito menos acentuada, obtendo-se um estado pseudo-estacionário com uma conversão 7 vezes maior numa fibra com o dobro da área. A justificação para esta observação resulta da diferença observada ao nível da textura dos materiais, que no caso da amostra F4 apresenta uma porosidade baseada em microporos muito pequenos, os quais no decorrer da reacção são rapidamente obstruídos pela deposição de coque, o que acontece mais dificilmente nas outras duas amostras em que os poros são muito mais largos. Não se podem justificar os resultados obtidos pela quantidade de grupos superficiais visto que as fibras estudadas apresentam quer antes quer depois da reacção espectros de TPD muito semelhantes como se pode observar nas Figuras 3.118 e 3.119.

Mais difícil de justificar é a diferença obtida entre as amostras F5 e F6. Como já foi referido, ao contrário dos valores fornecidos pelo fabricante, a amostra F5 tem uma estrutura porosa semelhante, e até mesmo mais desenvolvida que a amostra F6. Assim seria de esperar resultados cinéticos semelhantes para estas duas amostras. Se olharmos para a Figura 3.117, nos primeiros minutos de reacção a conversão é semelhante diminuindo posteriormente, só que de uma forma mais acentuada para a amostra F5. Este comportamento poderá ser justificado pelo facto da amostra F6, apesar de ter um menor volume de microporos, ter uma maior área superficial, visto que a dimensão média dos poros é menor. Os valores de  $S_{mi}$  reflectem isso mesmo.

Estas fibras comerciais activadas têm poucos grupos superficiais. Como já foi referido anteriormente o aumento dos grupos superficiais aumenta a actividade catalítica para a reacção em estudo. Com o objectivo de verificar a influência dos grupos superficiais no caso do uso de fibras como catalisador, preparou-se a amostra F6oxid. Esta foi preparada oxidando a amostra F6 com 5% O<sub>2</sub> a 450 °C durante 6h, obtendo-se um B.O. de 17,3%. Nas Figuras 3.120 e 3.121 apresentam-se os resultados de TPD obtidos, comparando-os com a amostra original. Pode-se observar que a oxidação realizada introduziu grandes quantidades de grupos superficiais.

A variação da estrutura porosa da fibra pelo efeito da oxidação não foi muito significativa como se pode ver pelos resultados apresentados na Tabela 3.56. Ao contrário do que tinha acontecido com o carvão ROX, a oxidação em fase gasosa não levou ao aumento de toda a estrutura porosa, aumentando apenas ligeiramente os mesoporos mas diminuindo o volume total de microporos, embora se tenha verificado um aumento significativo da segunda estrutura obtida pelo método de Dubinin, que corresponde ao aumento dos microporos mais largos. Este comportamento não é estranho, pois para oxidações em ar poderá haver um valor de B.O. a partir do qual o volume de microporos diminui devido ao colapso dos microporos [143], que no caso destas fibras deverá ser um valor baixo. Este facto indica que as oxidações nestes materiais deveriam ser realizadas com B.O. mais baixos.

O rendimento em estireno obtido no teste cinético das fibras oxidadas e das originais estão apresentados na Figura 3.122. Como se pode observar, o comportamento das duas fibras é distinto. A fibra oxidada, devido ao facto de ter grandes quantidades de grupos, apresenta inicialmente um grande rendimento em estireno, o qual vai diminuindo ao longo da reacção sendo visível a desactivação do catalisador devido ao bloqueamento por deposição de coque. No caso da amostra original, que inicialmente tem poucos grupos superficiais, o rendimento em estireno inicialmente é baixo aumentando depois com o decorrer da reacção. Este facto justifica-se pelo aumento de grupos superficiais criados no decorrer da reacção, que é maior dos que existiam inicialmente, e que compensam a perda de actividade resultante do bloqueamento dos poros. O facto a realçar é que a partir dos 100 min de reacção o rendimento em estireno passa a ser maior para a fibra original do que para a oxidada, sendo o desempenho da fibra original melhor que a oxidada em estado estacionário. Este fenómeno poderá ser consequência de a amostra oxidada ter uma menor área superficial do que a não oxidada, e de nestes materiais os próprios grupos superficiais poderem promover a deposição de coque acelerando a desactivação.

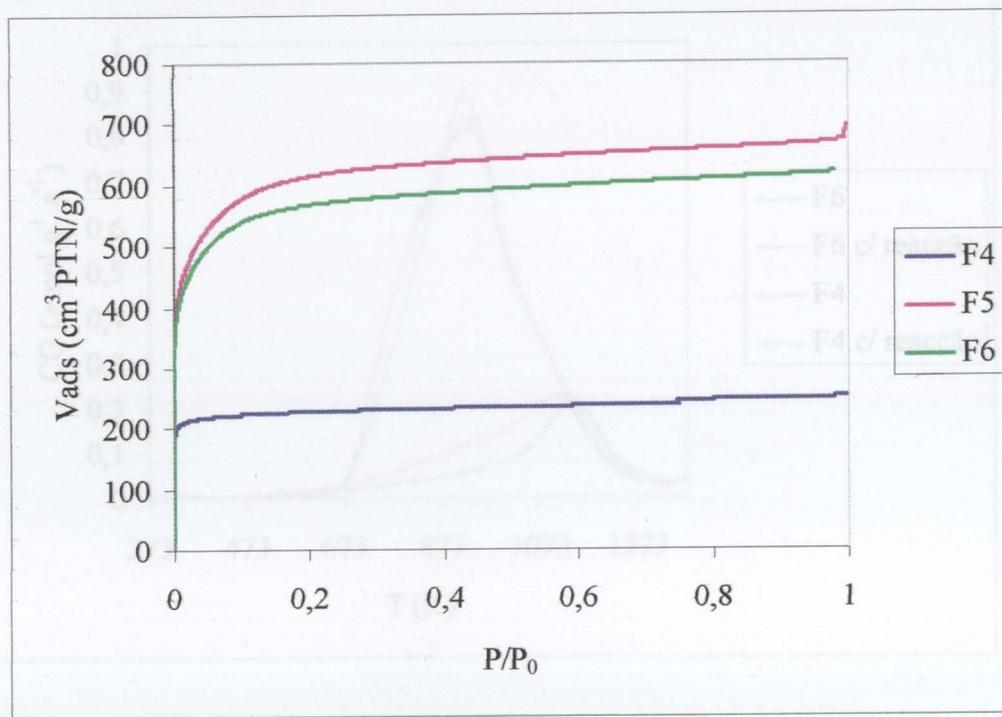


Figura 3.116 – Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K para as fibras produzidas a partir da resina fenólica.

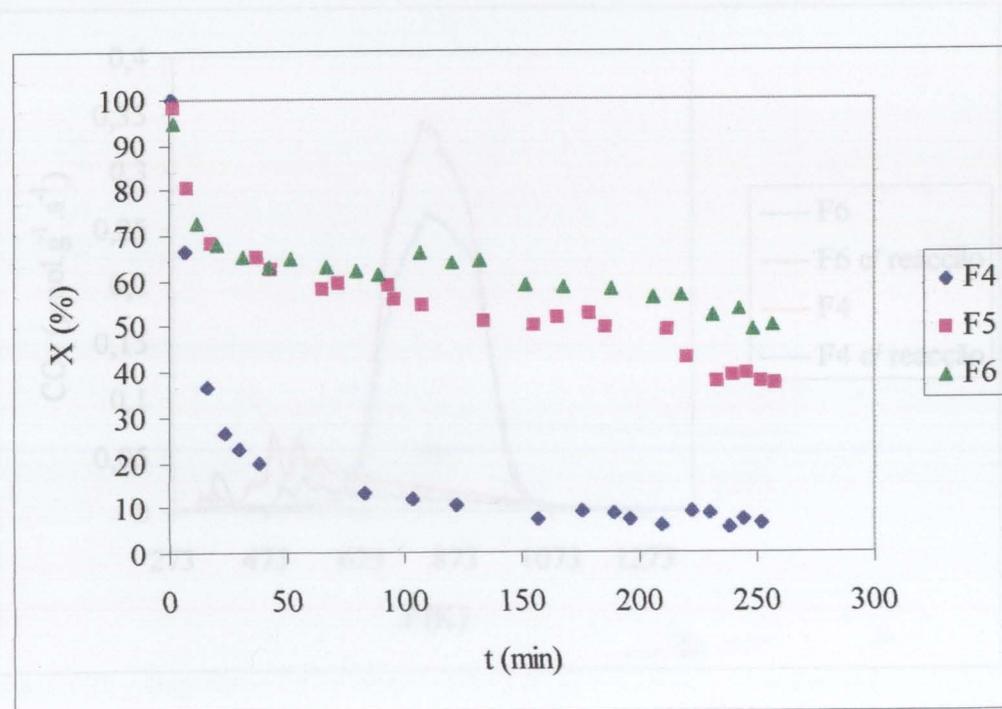


Figura 3.117 – Variação da conversão com o tempo de reacção para as fibras produzidas a partir da resina fenólica.

Figura 3.119 – Espectros de desorção de CO<sub>2</sub> para as fibras F4 e F6 antes e após reacção.

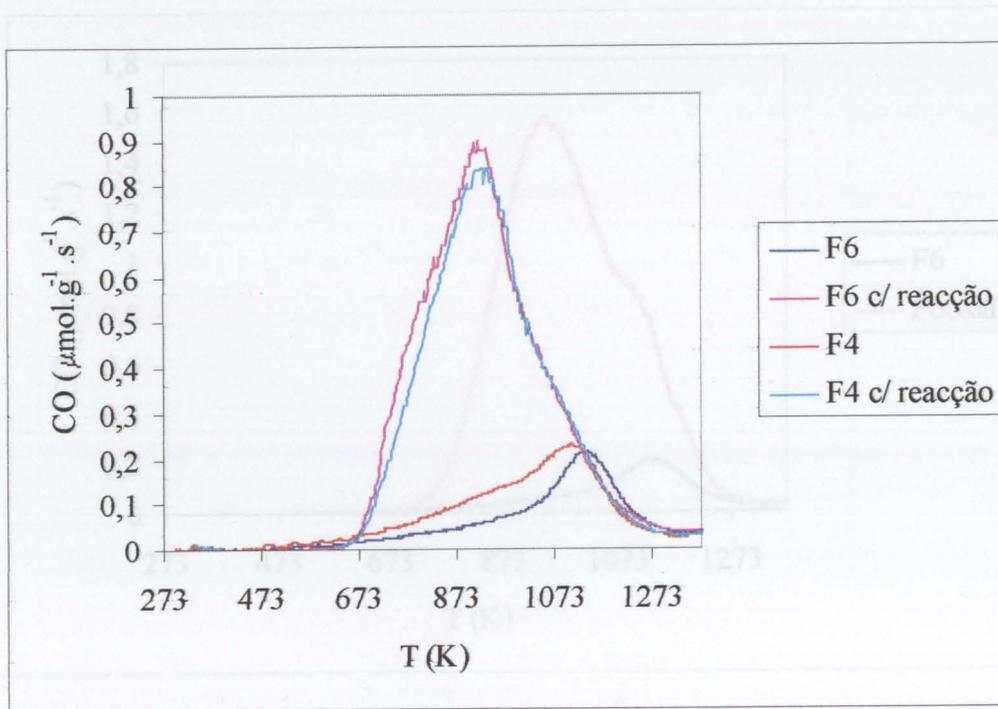
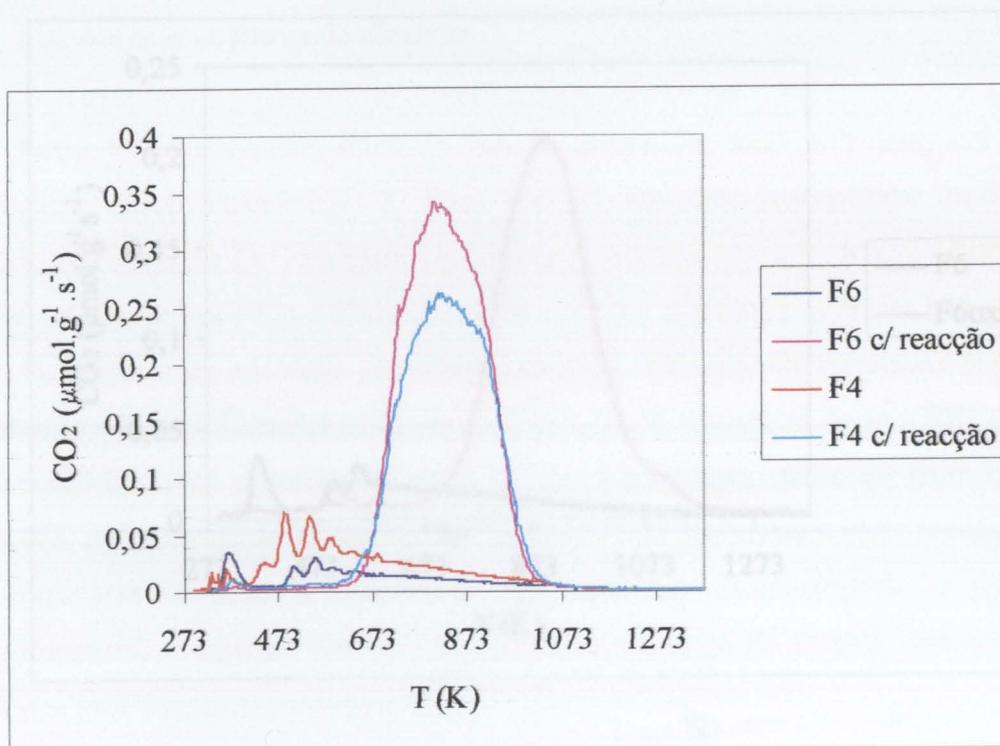


Figura 3.118 – Espectros de dessorção de CO para as fibras F6 e F6oxid.

Figura 3.118 – Espectros de dessorção de CO para as fibras F4 e F6 antes e após reacção.

Figura 3.119 – Espectros de dessorção de CO<sub>2</sub> para as fibras F6 e F6oxid.Figura 3.119 – Espectros de dessorção de CO<sub>2</sub> para as fibras F4 e F6 antes e após reacção.

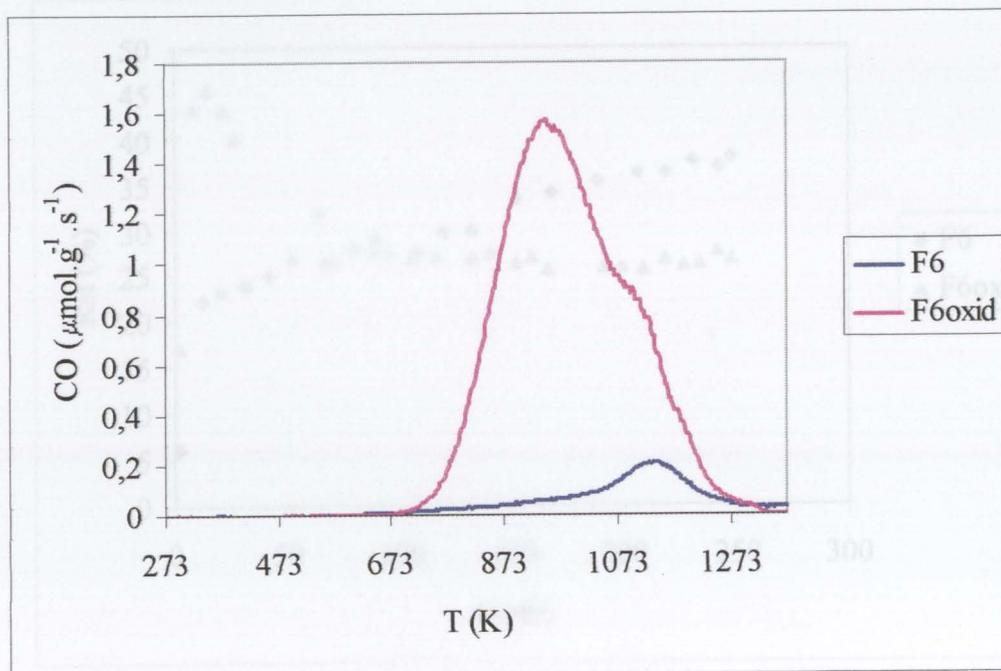


Figura 3.120 – Espectros de dessorção de CO para as fibras F6 e F6oxid.

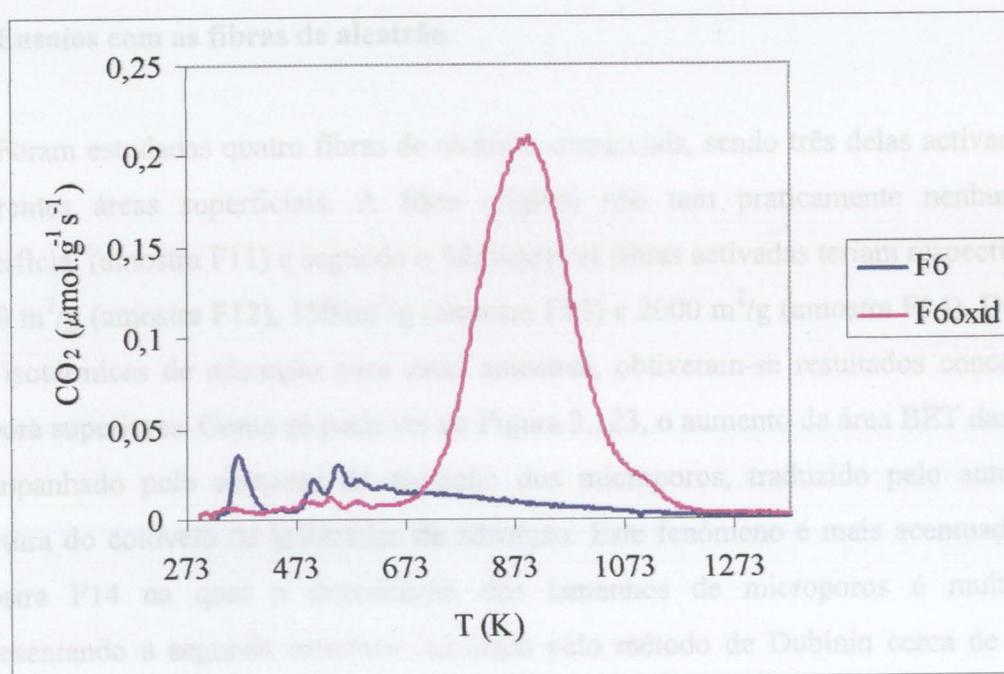


Figura 3.121 – Espectros de dessorção de CO<sub>2</sub> para as fibras F6 e F6oxid.

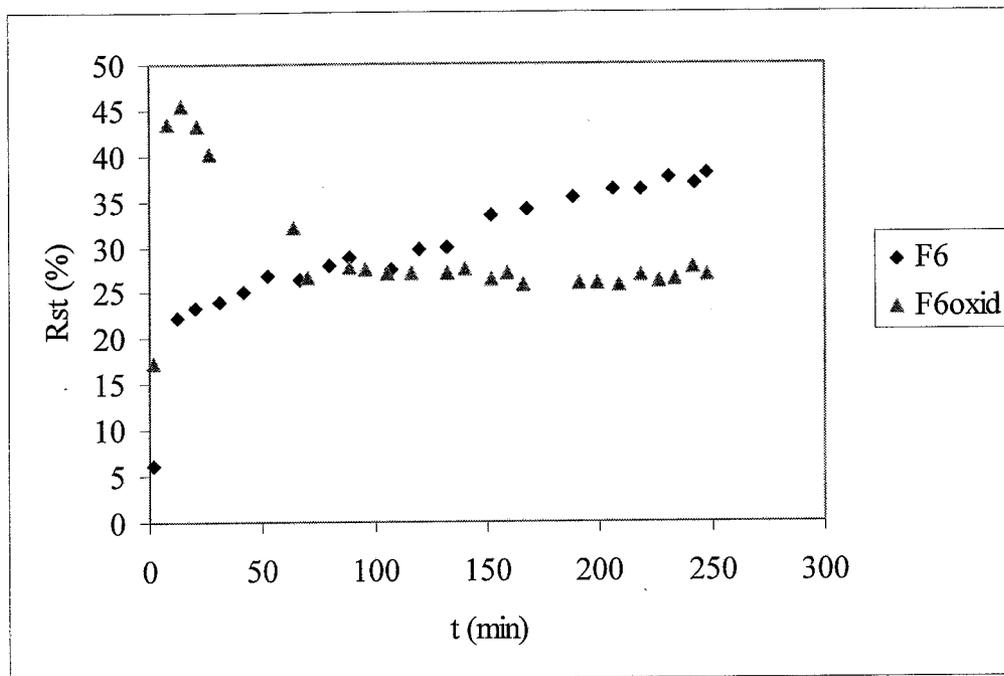


Figura 3.122 – Variação do rendimento em estireno com o tempo de reacção para as fibras F6 e F6oxid.

#### - Ensaio com as fibras de alcatrão

Foram estudadas quatro fibras de alcatrão comerciais, sendo três delas activadas, com diferentes áreas superficiais. A fibra original não tem praticamente nenhuma área superficial (amostra F11) e segundo o fabricante as fibras activadas teriam respectivamente 1000 m<sup>2</sup>/g (amostra F12), 1500m<sup>2</sup>/g (amostra F13) e 2000 m<sup>2</sup>/g (amostra F14). Da análise das isotérmicas de adsorção para estas amostras, obtiveram-se resultados concordantes, embora superiores. Como se pode ver na Figura 3.123, o aumento da área BET das fibras é acompanhado pelo aumento do tamanho dos microporos, traduzido pelo aumento da abertura do cotovelo da isotérmica de adsorção. Este fenómeno é mais acentuado para a amostra F14 na qual a distribuição dos tamanhos de microporos é muito larga, representando a segunda estrutura calculada pelo método de Dubinin cerca de 40% do volume total dos microporos (ver Tabela 3.56).

Quanto aos resultados cinéticos (ver Tabela 3.57), observa-se que a fibra original não produz praticamente nenhum estireno e que existe uma grande diferença entre a amostra F12 e as amostras F13 e F14. Estas duas apresentam resultados muito parecidos.

Olhando para os resultados em função do tempo de reacção, pode-se observar da Figura 3.124 que a conversão nos instantes iniciais é muito semelhante para as três fibras

activadas, mas com o decorrer da reacção a conversão com a amostra F12 vai diminuindo, ao passo que para as amostras F13 e F14, depois do decréscimo inicial, mantém-se praticamente constante. O comportamento do rendimento em estireno é semelhante ao da conversão, como se pode observar da Figura 3.125.

Pode-se tentar justificar os resultados obtidos em função dos grupos superficiais presentes e das características texturais das fibras em estudo. A fibra original não conduz à formação de estireno, o que estará associado ao facto de não possuir praticamente área nenhuma. Nesta amostra observa-se alguma conversão do etilbenzeno, mas os produtos obtidos são essencialmente CO e CO<sub>2</sub>. As fibras activadas, apresentam poucos grupos superficiais, e não há diferença significativa entre elas como se pode ver dos resultados de TPD apresentados nas Figuras 3.126 e 3.127. Quanto à textura há diferenças entre as fibras de alcatrão estudadas. Apesar do volume de microporos aumentar com o aumento da área BET, como a dimensão média dos microporos também vai aumentando, a área superficial poderá não aumentar, podendo mesmo diminuir. Na fase inicial da reacção o comportamento das três fibras é semelhante, o que se pode justificar pela semelhança dos grupos superficiais presentes inicialmente, e pelo facto da dimensão média dos microporos em qualquer dos materiais não ser demasiado pequena para a desactivação se notar de imediato, como acontecia no caso das fibras de resina fenólica onde a amostra F4 tinha uma dimensão média de microporos de 0.53 nm. Neste caso a dimensão média dos microporos da amostra F12 é de 0.98 nm, praticamente o dobro. Mas apesar disso, o efeito de bloqueamento nesta amostra faz-se sentir mais do que nas amostras F13 e F14 que apresentam poros mais largos, o que se traduz pela diminuição quer da conversão quer do rendimento em estireno ao longo do tempo de reacção. No caso das amostras F13 e F14, temos dimensões de poros maiores, o que apesar de não evitar a deposição de coque, faz com que a área acessível à reacção seja maior e que estabilize ao fim de pouco tempo. Em função dos resultados obtidos é de crer que a amostra F13 apesar de ter um menor volume de microporos tenha uma área superficial parecida com a amostra F14, pois elas apresentam resultados cinéticos semelhantes.

Para estes materiais fez-se uma oxidação a temperatura programada antes e após a reacção. Como se pode observar da Figura 3.128 os resultados obtidos são semelhantes para as fibras estudadas, observando-se a formação de um cotovelo na parte esquerda das curvas de oxidação, o que, como já se viu para os carvões activados, é resultado da oxidação do coque que se forma durante a reacção, o qual é mais reactivo do que o material de base das fibras.

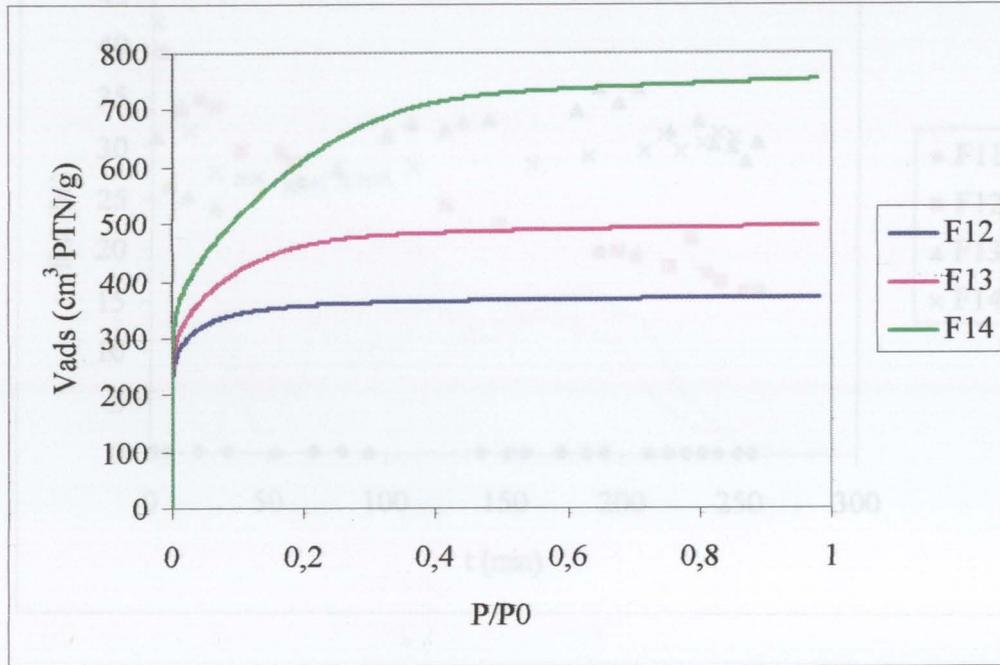


Figura 3.123 – Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K para as fibras produzidas a partir de alcatrão.

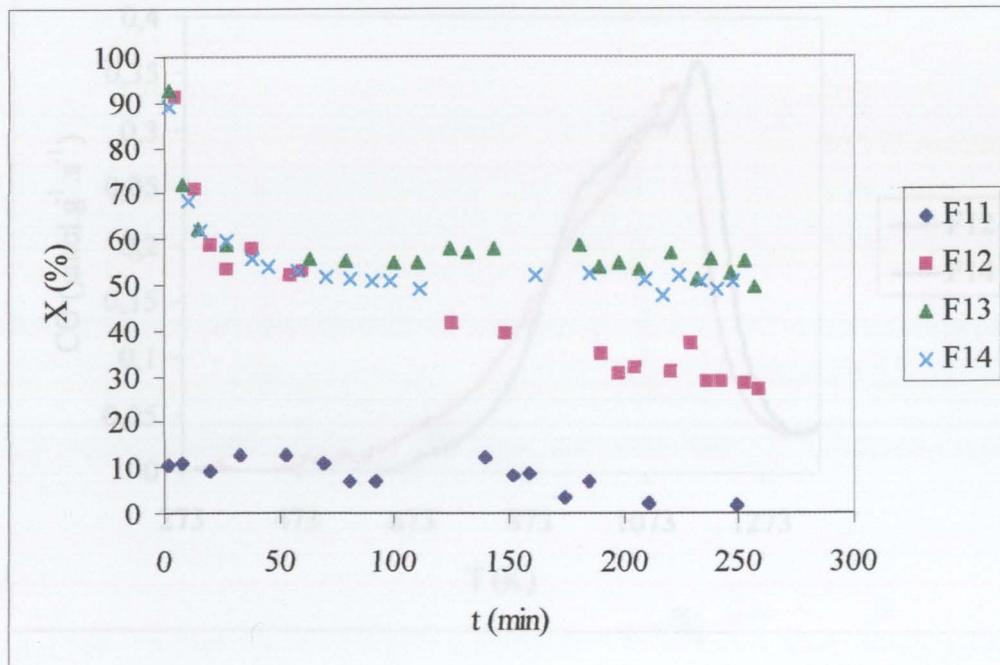


Figura 3.124 – Variação da conversão com o tempo de reacção para as fibras produzidas a partir de alcatrão.

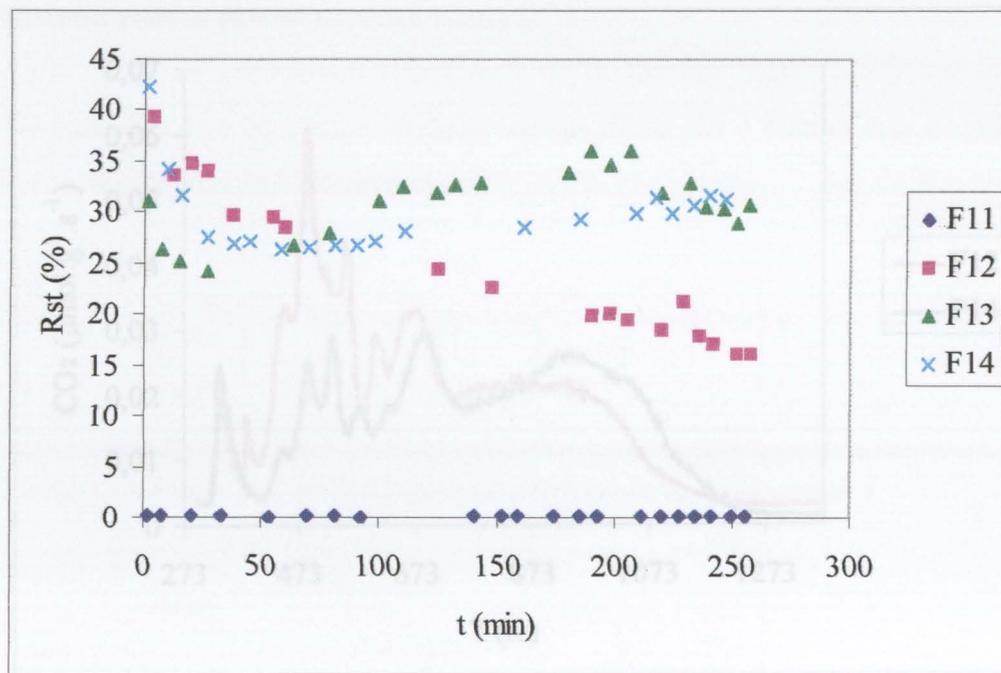


Figura 3.125 – Variação do rendimento em estireno com o tempo de reacção para as fibras produzidas a partir de alcatrão.

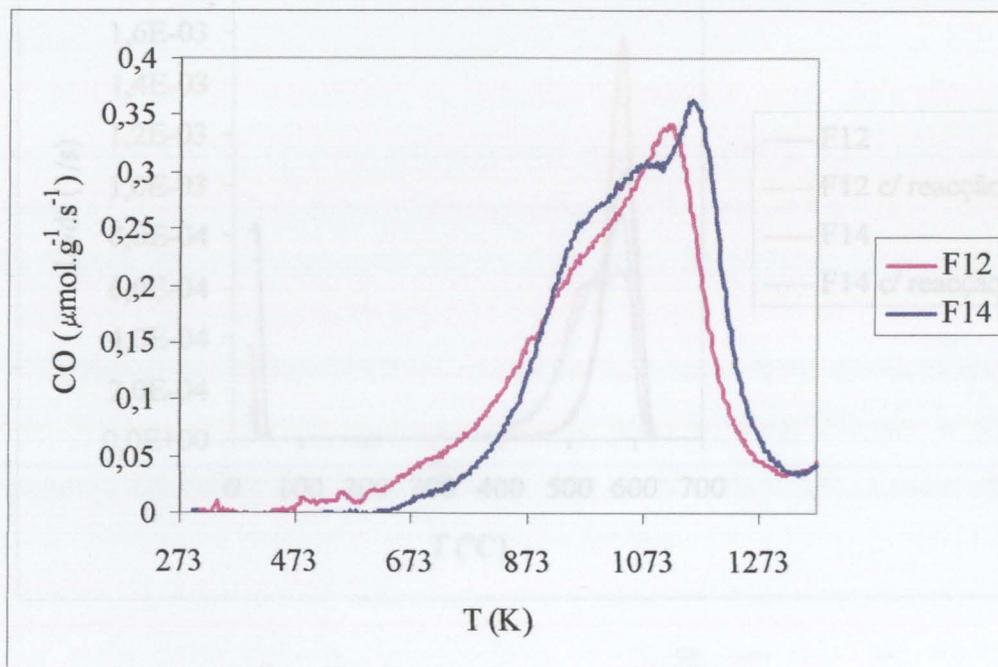


Figura 3.126 – Espectros de dessorção de CO para as fibras F12 e F14.

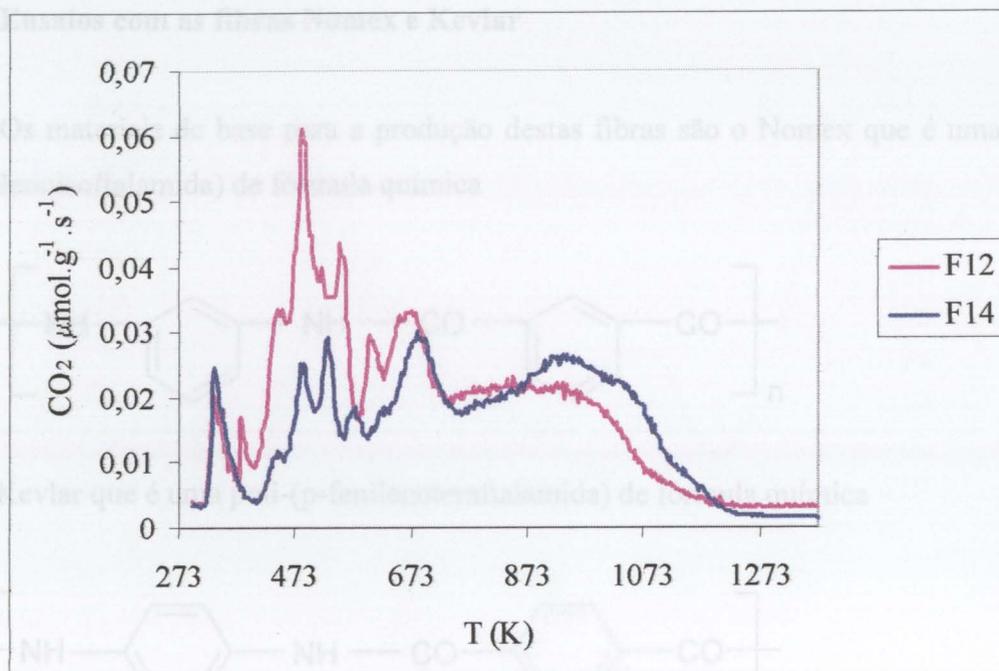


Figura 3.127 – Espectros de dessorção de CO<sub>2</sub> para as fibras F12 e F14.

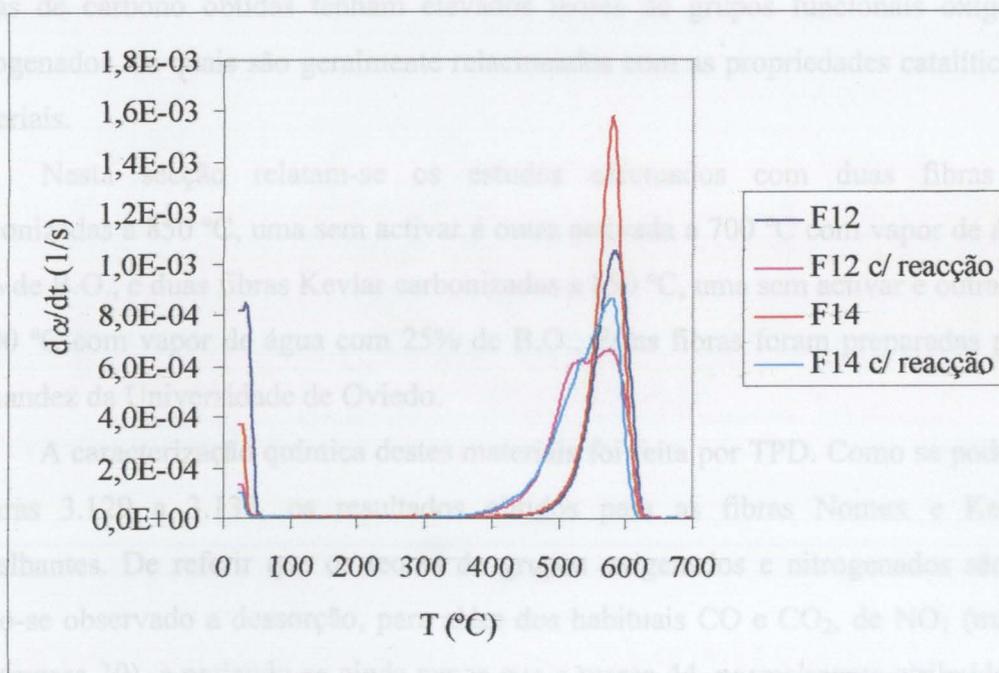
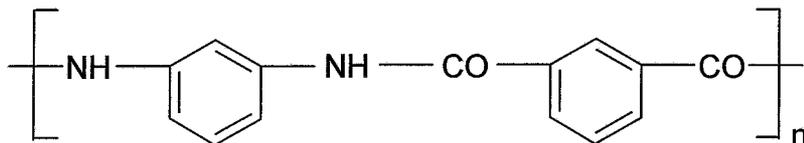


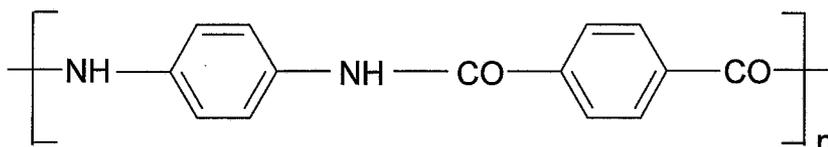
Figura 3.128 – Resultados de TG para a oxidação a temperatura programada para as fibras F12 e F14 antes e depois da reacção.

### - Ensaio com as fibras Nomex e Kevlar

Os materiais de base para a produção destas fibras são o Nomex que é uma poli-(m-fenilenoisftalamida) de fórmula química



e o Kevlar que é uma poli-(p-fenilenoteraftalamida) de fórmula química



O elevado teor de oxigénio e de azoto nestes precursores permite esperar que as fibras de carbono obtidas tenham elevados teores de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados, os quais são geralmente relacionados com as propriedades catalíticas destes materiais.

Nesta secção relatam-se os estudos efectuados com duas fibras Nomex carbonizadas a 850 °C, uma sem activar e outra activada a 700 °C com vapor de água com 25% de B.O., e duas fibras Kevlar carbonizadas a 850 °C, uma sem activar e outra activada a 700 °C com vapor de água com 25% de B.O.. Estas fibras foram preparadas por J. M. Fernandez da Universidade de Oviedo.

A caracterização química destes materiais foi feita por TPD. Como se pode ver das Figuras 3.129 a 3.132, os resultados obtidos para as fibras Nomex e Kevlar são semelhantes. De referir que os teores de grupos oxigenados e nitrogenados são baixos, tendo-se observado a dessorção, para além dos habituais CO e CO<sub>2</sub>, de NO<sub>2</sub> (massa 46), NO (massa 30), e podendo-se ainda supor que a massa 44, normalmente atribuída ao CO<sub>2</sub> também tenha contribuição de N<sub>2</sub>O. Contudo, os valores observados são muito baixos o que leva a supor que a maior parte do oxigénio e azoto presentes nos precursores se perde durante a sua carbonização que foi realizada a 850 °C.

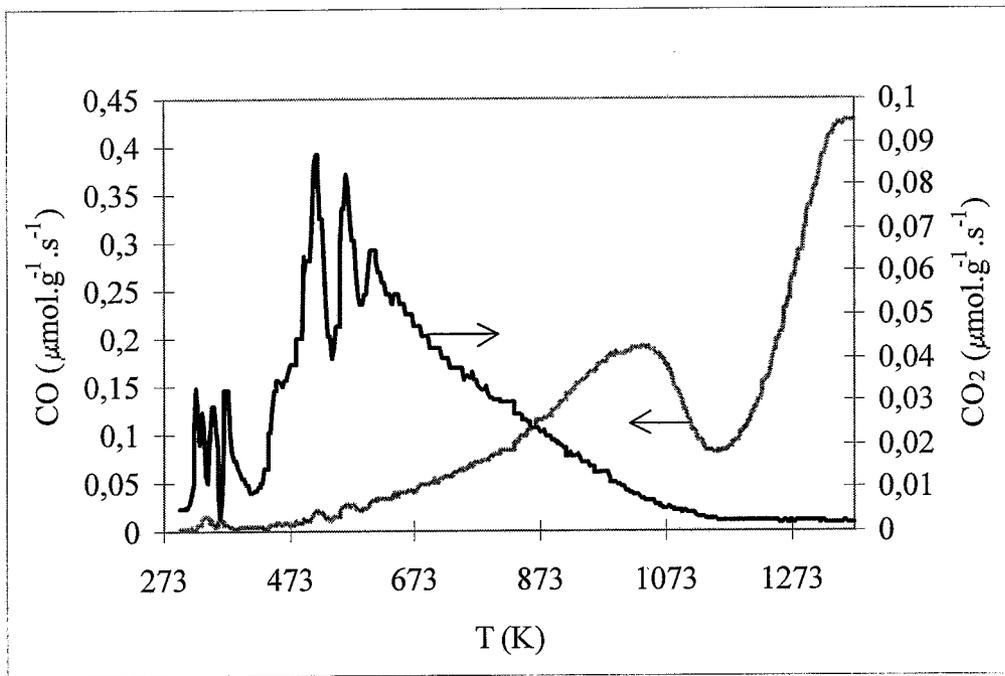


Figura 3.129 – Espectros de dessorção de CO e CO<sub>2</sub> para a amostra F7.

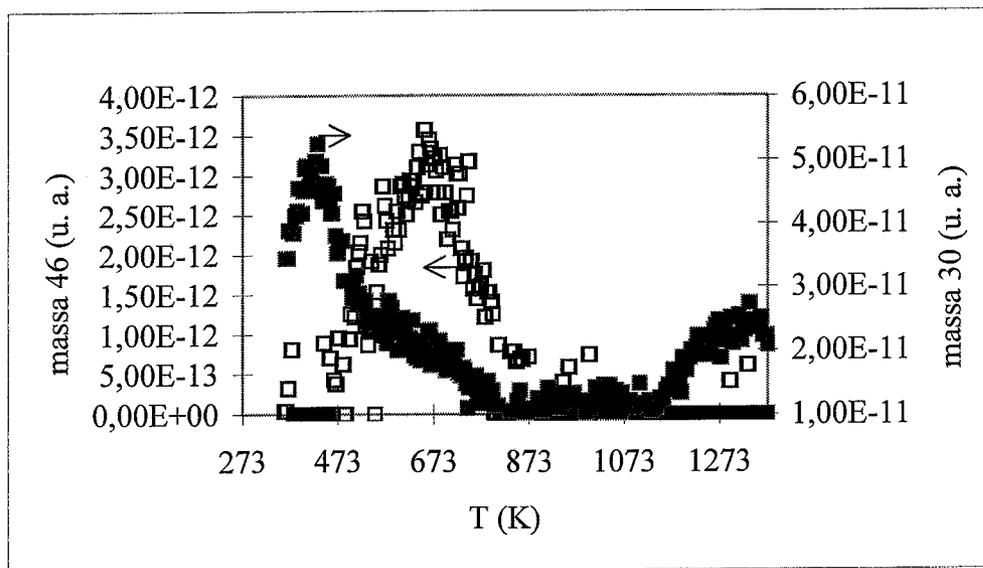


Figura 3.130 – Espectros de dessorção das massas 30 e 46 para a amostra F7.

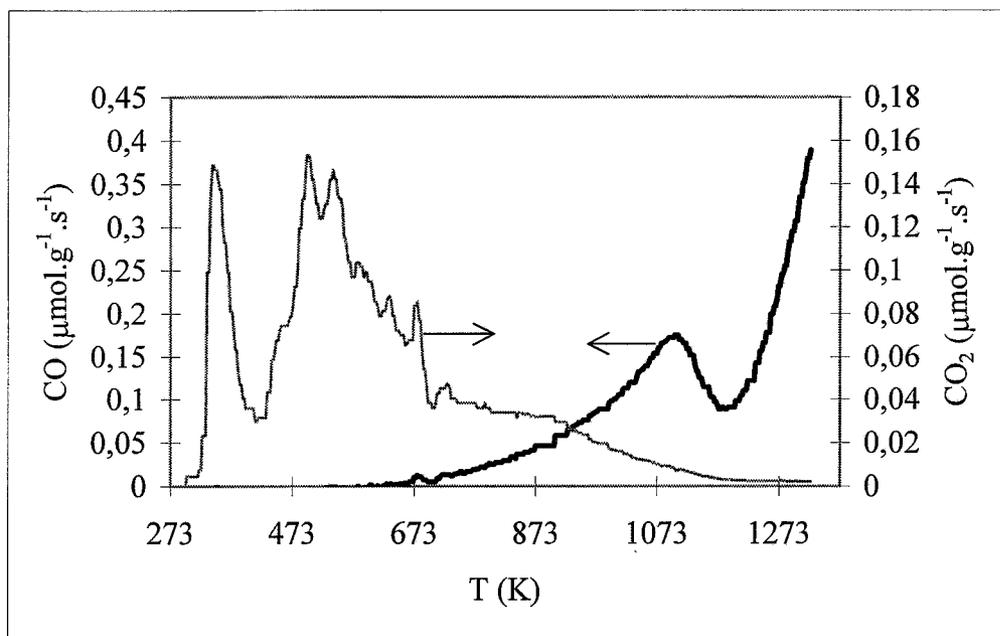


Figura 3.131 – Espectros de dessorção de CO e CO<sub>2</sub> para a amostra F9.

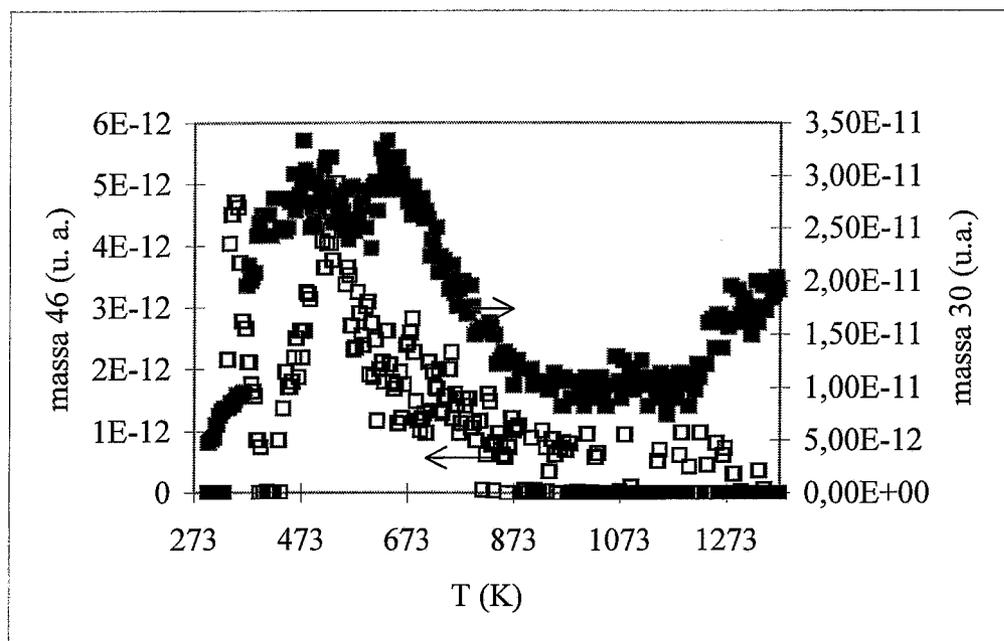


Figura 3.132 – Espectros de dessorção das massas 30 e 46 para a amostra F9.

As características físicas dos materiais estudados determinaram-se a partir das isotérmicas de adsorção a 77 K. Os resultados estão apresentados na Figura 3.133 e na Tabela 3.56. Os carbonizados (amostra F9) apresentam apenas volumes de microporos à volta de  $0,010 \text{ cm}^3/\text{g}$  e cerca de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  de mesoporos, ao passo que as fibras activadas apresentam volumes de microporos à volta de  $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Comparando as duas fibras activadas vê-se que apesar de ambas apresentarem dimensões médias de microporos muito pequenas, sobretudo a fibra Nomex que tem uma dimensão média de  $0,51 \text{ nm}$ , a fibra Kevlar apresenta uma estrutura mais aberta, tendo uma dimensão média de microporos de  $0,63 \text{ nm}$  e uma área de mesoporos de  $46 \text{ m}^2/\text{g}$  em vez dos  $8,4$  da fibra Nomex.

Analisando os resultados cinéticos para estes materiais pode-se destacar o seguinte:

- As fibras Kevlar apresentam melhores desempenhos que as fibras Nomex para a reacção em estudo, o que está relacionado com a estrutura mais aberta das primeiras, apesar de possuírem menor volume de microporos.
- As fibras activadas têm um comportamento distinto das carbonizadas. Olhando para as Figuras 3.134 e 3.135 vê-se que nas fibras activadas o rendimento em estireno decresce rapidamente nos instantes iniciais da reacção, continuando depois a diminuir lentamente. As fibras carbonizadas apresentam um rendimento crescente com o decorrer da reacção, partindo praticamente do zero. A diferença entre o rendimento das fibras carbonizadas e activadas não é muito grande quando comparadas com as diferenças das áreas superficiais iniciais. Por exemplo, no caso das fibras Kevlar o rendimento em estireno das fibras activadas pouco mais é que o dobro do das fibras carbonizadas, enquanto que o volume de microporos na fibra activada é cerca de 30 vezes maior. Este facto justifica-se pela baixa dimensão média dos microporos nas fibras activadas, os quais são rapidamente bloqueados pela deposição de coque no decorrer da reacção. Fez-se a isotérmica de adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K para a amostra F9 após reacção (ver Figura 3.133) para verificar se a estrutura porosa das fibras carbonizadas aumentava ao longo da reacção, para justificar o aumento no rendimento em estireno. Observou-se que o volume de microporos baixou mas que manteve a área de mesoporos, tendo que se justificar o aumento do rendimento em estireno pelo aumento dos grupos superficiais no decorrer da reacção.
- Estas fibras apresentam valores muito elevados de rendimentos relativos em  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ , o que deve estar associado à presença de resíduos metálicos na superfície, que catalisam a oxidação total. Este facto é mais acentuado para as fibras Kevlar, que no decorrer da reacção perdem massa, o que indica que as próprias fibras são oxidadas. Fez-se um TPO para as fibras Kevlar (Figura 3.136) onde se pode observar que à temperatura de reacção,

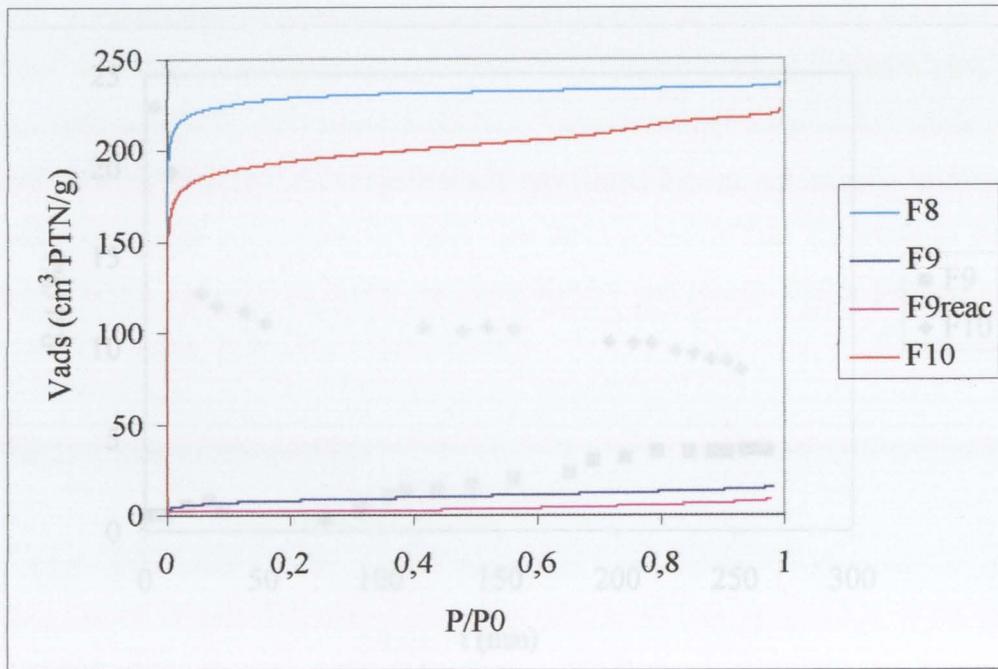


Figura 3.133 – Isotérmicas de adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K para as fibras Nomex e Kevlar.

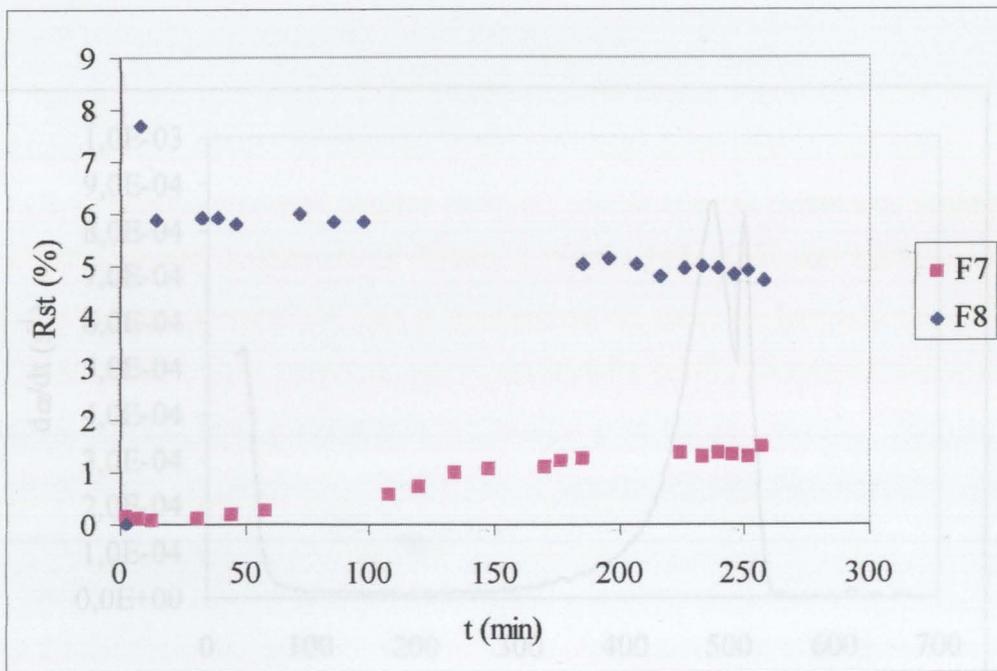


Figura 3.134 – Variação do rendimento em estireno com o tempo de reacção para as fibras Nomex.

Figura 3.136 - Resultados de TG para a oxidação a temperatura programada para amostra F10.

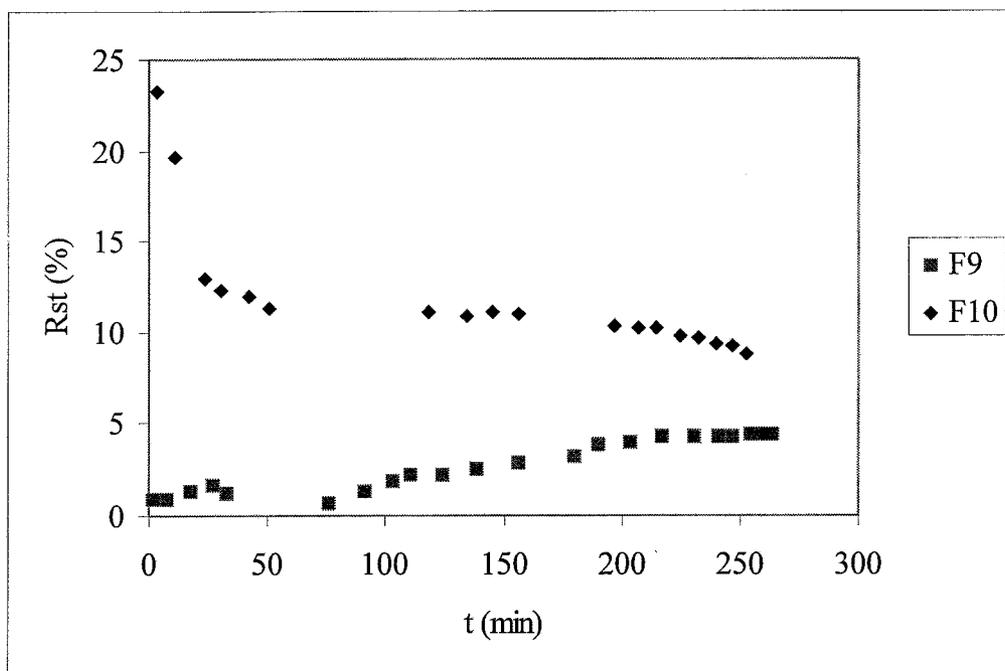


Figura 3.135 – Variação do rendimento em estireno com o tempo de reacção para as fibras Kevlar.

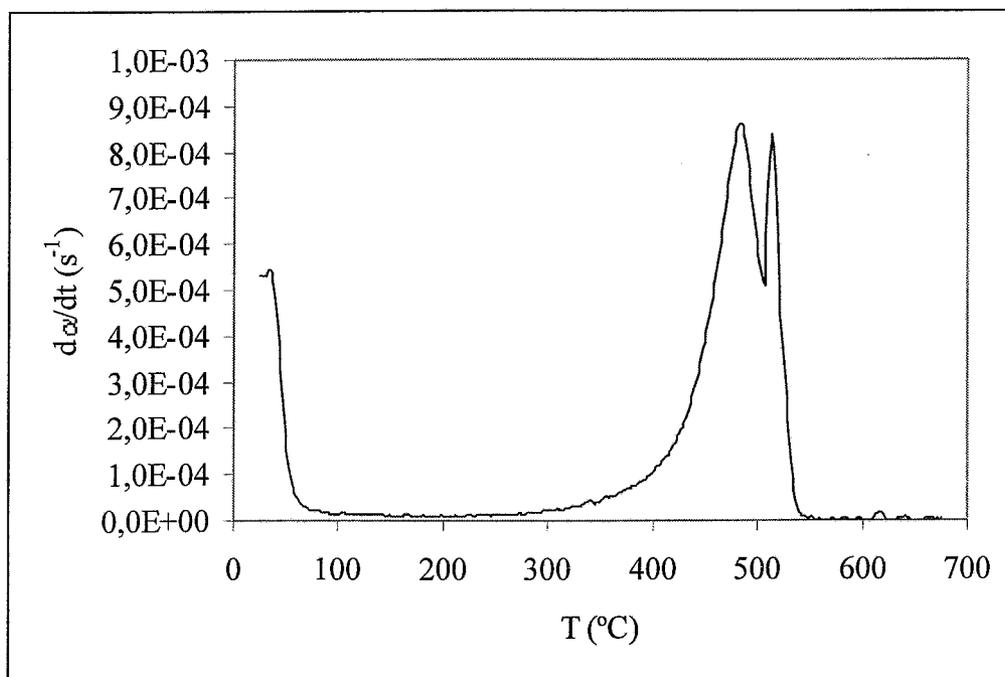


Figura 3.136 - Resultados de TG para a oxidação a temperatura programada para amostra F10.

350 °C, a velocidade de gasificação já é significativa. A presença de dois picos indicia, também, a presença de metais catalisadores da oxidação, sendo o primeiro pico resultante da oxidação catalisada pelo metal. Este facto vem confirmar a teoria defendida por alguns autores para justificar a maior reactividade das fibras Kevlar em relação às fibras Nomex durante a activação com vapor de água, que seria consequência da presença de resíduos metálicos sobre a superfície [150]. As fibras Kevlar apresentam maior teor em cinzas (ver Tabela 3.55), o que vem reforçar esta teoria.

#### - Ensaio com as fibras PAN

Foram estudadas duas fibras activadas comerciais produzidas a partir de poliacrilonitrilo (PAN). Elas diferem essencialmente na textura, segundo o fabricante uma teria cerca de 750 m<sup>2</sup>/g e a outra 1500 m<sup>2</sup>/g.

Os resultados das isotérmicas de adsorção estão na Figura 3.137 e na Tabela 3.56, tendo-se obtido áreas BET de 980 m<sup>2</sup>/g e 1295 m<sup>2</sup>/g respectivamente para as amostras F1 e F2. Tal como nos casos anteriores a fibra com maior área BET apresenta maior volume de microporos e uma maior dimensão média dos mesmos.

Apresenta-se na Figura 3.138 o resultado de TPD para a amostra F2, obtendo-se um comportamento semelhante às restantes fibras activadas comerciais já estudadas.

Os resultados cinéticos obtidos estão de acordo com as diferenças observadas na textura dos materiais. Analisando as Figuras 3.139 e 3.140 observa-se um comportamento semelhante para a conversão e para o rendimento em estireno, havendo um decréscimo inicial bastante acentuado, sobretudo para a amostra F1 devido à menor dimensão dos seus microporos que são mais rapidamente bloqueados pelo coque formado, seguindo-se uma certa estabilidade. Os patamares obtidos para a amostra F2 são praticamente o dobro dos da amostra F1.

Na Figura 3.137 foi também apresentada a isotérmica de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K da amostra F2 após reacção, podendo-se observar a obstrução da estrutura porosa do material resultante da deposição de coque durante a reacção, tendo o volume de microporos baixado de 0,586 cm<sup>3</sup>/g para 0,054 cm<sup>3</sup>/g.

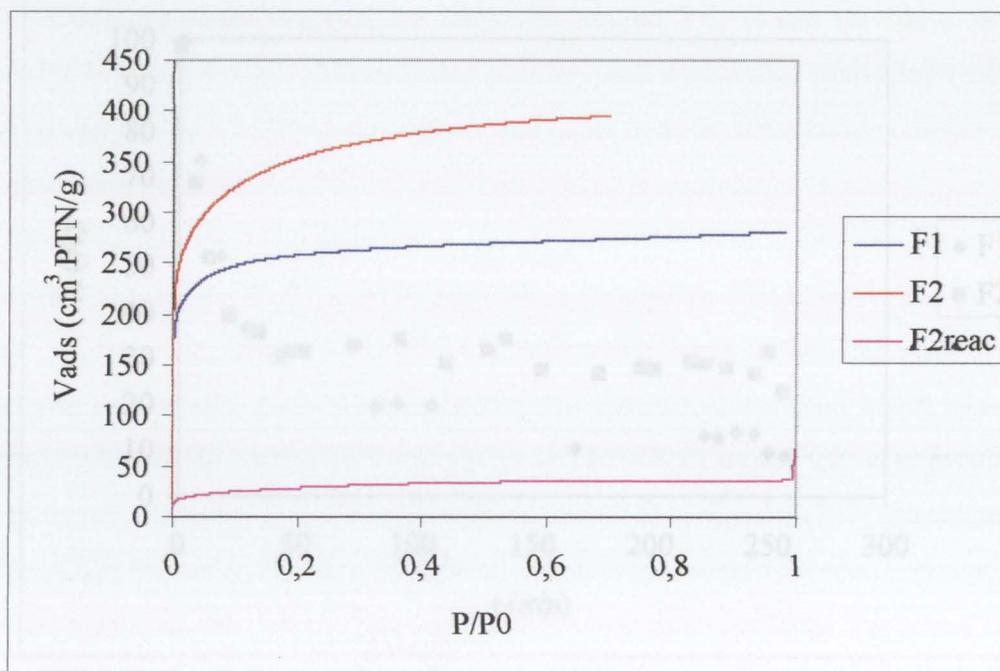


Figura 3.137 – Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K para as fibras PAN.

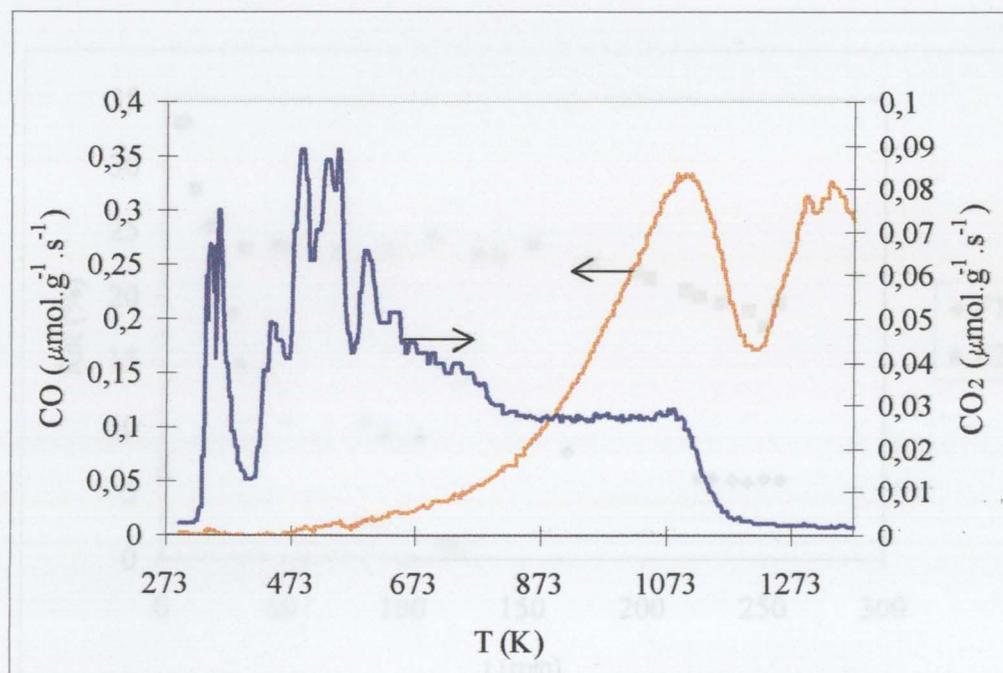


Figura 3.138 – Espectros de dessorção de CO e CO<sub>2</sub> para a amostra F2.

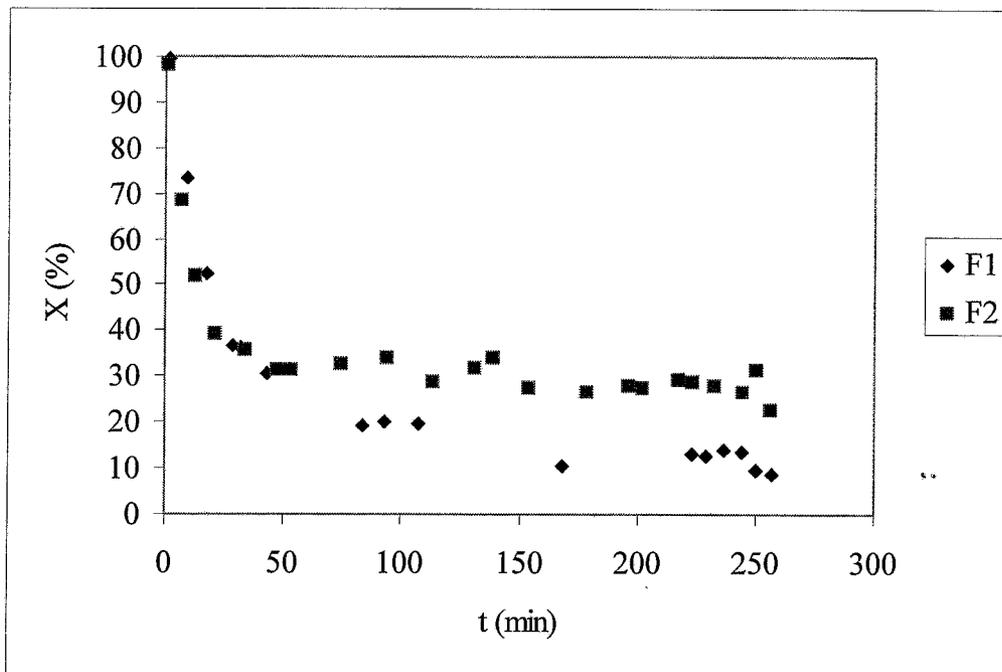


Figura 3.139 – Variação da conversão de etilbenzeno com o tempo de reacção para as fibras PAN.

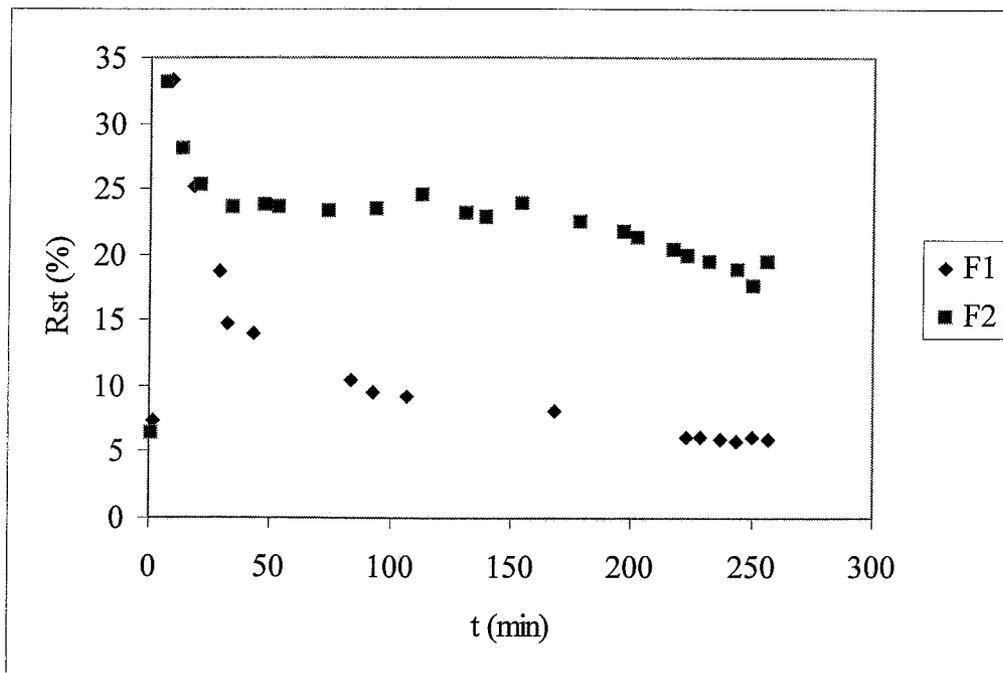


Figura 3.140 – Variação do rendimento em estireno com o tempo de reacção para as fibras PAN.

Como se pode observar ao longo da secção 3.6, o uso de fibras de carbono activadas vêm confirmar as conclusões obtidas para os carvões activados (este facto já seria de esperar, pois as fibras de carbono activadas poderão ser incluídas dentro da família dos carvões activados):

- A nível da textura deve-se evitar o uso de materiais com dimensões de poros muito pequenas (amostras F4, F8 e F10) pois são rapidamente bloqueadas pela formação de coque. O facto de Drago et al. [58,65] referenciar bons resultados com um peneiro molecular de carbono parece contraditório. No entanto, o material a que eles chamam peneiro molecular de carbono é o conhecido carvão AX 21 o qual tem uma porosidade que não pode ser considerada de peneiro molecular [77,151]. Carrot [151] determinou para o carvão AX21 um valor de dimensão média dos microporos de 1,61 nm, indicando que este material apresenta microporos bastante largos, o que pode justificar a sua boa actividade. Para materiais com dimensões de microporos grandes as diferenças nos resultados cinéticos não são muito significativas. Materiais com volumes de poros baixos têm actividades reduzidas (amostras F9 e F11).
- A química superficial tem um papel importante na reacção como se viu para a amostra F6oxid. que é muito mais activa inicialmente que a não oxidada.
- Todos os problemas observados para os carvões activados devidos à deposição de coque continuam a ser válidos para as fibras de carbono activadas.

## 4 - CONCLUSÕES

1. Realizou-se a reacção de DOE na presença de carvões activados de diferentes origens e tratamentos, diferindo nas características quer texturais quer de química superficial. Os que apresentaram melhor desempenho foram: para materiais com química superficial equivalente os que tinham uma estrutura porosa mais desenvolvida; para materiais com texturas equivalentes os que tinham maior quantidade de grupos superficiais.
2. Nos ensaios em que se estudou a influência das variáveis do processo na cinética da reacção e na natureza química da superfície do carvão activado viu-se que, excepto quando não se usa oxigénio, havia sempre deposição de coque. O estudo dos carvões activados após reacção revelou o aumento da quantidade dos grupos superficiais com o aumento da pressão parcial de oxigénio, da pressão parcial de etilbenzeno e da temperatura.
3. Os resultados cinéticos obtidos em ensaios de curta duração (5 h) mostram que o carvão activado é um catalisador que permite obter elevadas conversões e selectividades para a reacção de DOE a temperaturas inferiores às dos catalisadores convencionais (óxidos metálicos mistos).
4. Os resultados experimentais são descritos de forma aceitável por um modelo cinético em que a reacção principal se dá segundo um mecanismo redox envolvendo os grupos quinona/hidroquinona na superfície do carvão activado, sendo a reacção de superfície o passo limitante, e as reacções de produção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  são descritas por leis de potência. As energias de activação encontradas foram para a reacção principal de 173 kJ/mol, para a produção de  $\text{CO}_2$  de 135 kJ/mol e para a produção de  $\text{CO}$  de 144 kJ/mol.
5. Nos estudos em que se aumentou a porosidade do carvão original por gasificação catalítica com cobalto, não se encontrou uma relação directa entre a área de mesoporos e a actividade na reacção de DOE. No entanto, verificou-se que é importante ter uma estrutura alargada de poros, pois os poros de dimensões muito pequenas são rapidamente bloqueados devido à deposição de coque. Pode acontecer que o aumento da área de mesoporos seja compensado pela diminuição da área de microporos (devido ao aumento da sua dimensão média), os quais sendo de grandes dimensões também são importantes para a reacção em estudo.

6. A diminuição da porosidade do carvão original por deposição de coque através da pirólise do benzeno afecta a actividade para a reacção de DOE. Quanto maior o bloqueamento dos poros menor a actividade.
7. As oxidações dos carvões activados em fase líquida são as mais eficazes para aumentar as quantidades dos grupos ácidos, sobretudo carboxílicos (TPD: aumento do pico de dessorção de CO<sub>2</sub> a baixas temperaturas) sem praticamente alterar as características texturais. Das oxidações em fase líquida estudadas a mais eficiente no aumento dos grupos superficiais foi a oxidação com ácido nítrico.
8. As oxidações dos carvões activados em fase gasosa são as mais efectivas para aumentar as quantidades de grupos carbonilo-quinona, fenóis e anidridos (TPD: dessorção de CO), e de grupos anidrido e lactonas (TPD: dessorção de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas). As oxidações em fase gasosa aumentam o volume e a dimensão média dos microporos e a área de mesoporos. Das oxidações realizadas, a mais eficiente no aumento dos grupos superficiais foi a oxidação com 5% O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>.
9. As oxidações por plasma de oxigénio apenas aumentam os grupos nas camadas exteriores das partículas dos carvões activados, as quais não são importantes para a DOE.
10. O teste dos carvões sujeitos a diferentes tratamentos oxidantes na reacção de DOE revelou que os tratamentos mais adequados eram em fase gasosa, obtendo-se desempenhos muito superiores aos carvões oxidados em fase líquida. Para o bom desempenho destes materiais contribui o grande aumento de grupos carbonilo-quinona e o alargamento da porosidade.
11. A combinação de diferentes técnicas de caracterização (análise imediata, análise elementar, TPD, DRIFTS, XPS e neutralizações selectivas) revelou que, com o aumento do grau de oxidação (com 5% O<sub>2</sub>), aumentavam todos os grupos funcionais com a excepção dos ácidos carboxílicos. O aumento do grau de oxidação é também acompanhado pelo alargamento da porosidade.
12. A actividade catalítica para a reacção de DOE aumenta com o grau de oxidação dos carvões activados. As diferenças são mais significativas no início da reacção, uma vez que no final, devido à deposição de coque, as diferenças quer de química superficial quer texturais são reduzidas, verificando-se uma aproximação dos resultados cinéticos.
13. Com os tratamentos térmicos eliminam-se selectivamente os grupos superficiais dos carvões activados. Combinando as técnicas de TPD e DRIFTS observou-se que com o tratamento a 600 °C eliminam-se os anidridos e parte das lactonas; com o tratamento a

- 750 °C eliminam-se as restantes lactonas e fenóis; e com o tratamento a 1100 °C eliminam-se os grupos carbonilo-quinona. As propriedades texturais não são praticamente afectadas pelos tratamentos térmicos.
14. Na utilização dos carvões activados tratados termicamente na reacção de DOE, a actividade é semelhante para tratamentos até 750 °C, diminuindo drasticamente no material tratado a 1100 °C. Conclui-se assim que os grupos superficiais activos para esta reacção são os carbonilo-quinona que só são praticamente eliminados no tratamento a 1100 °C. Também se concluiu que a variação da área específica por si só não justifica a actividade dos catalisadores, pois as características físicas de todos os materiais são muito semelhantes.
  15. Todas as técnicas usadas de análise da química superficial são úteis, e quando os resultados são analisados em conjunto permitem obter informações importantes. No entanto, a determinação das quantidades de cada um dos grupos presentes não é possível por algumas das técnicas, e é muito discutível para outras. Neste trabalho apresentou-se um método para obter uma estimativa das quantidades de cada um dos grupos através da desconvolução dos espectros de TPD usando funções multigaussianas. Este é um método fácil de implementar, rápido, e os resultados obtidos mostraram alguma consistência uma vez que se obtiveram praticamente as mesmas posições dos máximos dos picos e as mesmas larguras a meia altura para amostras com quantidades muito diferentes de grupos funcionais.
  16. Obteve-se uma relação linear entre a actividade para a reacção de DOE e a quantidade de grupos carbonilo-quinona determinada pela desconvolução dos espectros de TPD das amostras oxidadas. Contudo a recta obtida não passa pela origem devido à presença do oxigénio que no decorrer da reacção promove a formação de novos grupos.
  17. No estudo da estabilidade dos carvões activados na reacção de DOE conclui-se que a maior desvantagem é a deposição de coque. Para além de bloquear grande parte da área microporosa, ensaios de TPD, DRITFS e análise elementar mostraram que as quantidades de oxigénio e de hidrogénio aumentam com o tempo de reacção, o que faz com que o material seja cada vez mais reactivo para a oxidação (ensaios de TPO). Verificou-se que ao fim de alguns dias de ensaio a velocidade de gasificação passa a ser maior que a de deposição de coque, fazendo com que a massa de catalisador diminua. O uso de condições de oxidação mais suaves (temperaturas inferiores e pressões parciais de oxigénio mais baixas) retardam esse efeito. O aumento da quantidade de grupos superficiais com o tempo de reacção não se traduz num aumento

proporcional da actividade dos catalisadores na medida em que os grupos formados não são na sua maioria activos para a reacção de DOE.

18. As fibras de carbono activadas apresentam um bom desempenho para a DOE. As principais observações no que se refere ao comportamento destes materiais são idênticas às já referidas para os carvões activados.
19. A reacção estudada apresenta grande interesse científico e industrial, mas coloca alguns problemas práticos, em consequência do uso de oxigénio. Este, para além de provocar a deposição de coque às temperaturas de operação, ataca o próprio carvão activado acabando por lhe modificar as suas propriedades iniciais. Este facto dificulta a interpretação dos resultados. Para trabalhos futuros seria interessante usar uma reacção teste que não envolvesse o oxigénio nem provocasse a deposição de coque. Desta forma poder-se-ia mais facilmente correlacionar as propriedades iniciais dos materiais com os resultados cinéticos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. *C&EN*, April, 1996, 17.
2. Lee, E. H., *Catalysis Reviews*, 1973, **8**, 285.
3. Kaeding, W. W., *Catalysis Reviews*, 1973, **8**, 307-316.
4. Cavani, F. e Trifiro, F., *Applied Catalysis A: General*, 1995, **133**, 219.
5. Skarchenco, V. K., *International Chemical Engineering*, 1969, **9**, 1.
6. Cortes, A. e Seone, J. L., *Journal of Catalysis*, 1974, **34**, 7.
7. Shakhnovich, G. V., Belomestnykh, I.P., Nekrasov, N. V., Kostyukovsky, M. M. e Kiperman, S. L., *Applied Catalysis*, 1984, **12**, 23.
8. Belomestnykh, E. A., Skrigan, E. A., Rozhdestvenskaya, N. N. e Isaguliants, G. V., *New Developments in selective oxidation by heterogeneous catalysis - Studies in Surface Science and catalysis*, vol. 72, 1992; p.453.
9. Chang, W.S., Chen, Y. Z. e Yang, S. C., *Applied Catalysis A: General*, 1995, **124**, 221.
10. Oganowski, W., Haneza, J., Drulis, H., Mista, W. e Macalik, L., *Applied Catalysis A: General*, 1996, **136**, 143.
11. Mamedov, E. A., Talyskinskii, R. M., Rizayev, R. G. e Fierro, J. L. G., *Catalysis Today*, 1996, **32**, 177.
12. Craciun, R. e Dulamita, N., *Catalysis Letters*, 1997, **46**, 229.
13. Sebarathinam, N., Eswaramorthy, R. e Krishnasamy, V., *Applied Catalysis A: General*, 1996, **145**, 57.
14. Menon, P. G., *Journal of Molecular Catalysis*, 1990, **59**, 207.
15. Vrieland, G. E. e Menon, P. G., *Applied Catalysis*, 1991, **77**, 1.
16. Lisovskii, A. E. e Aharoni, C., *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 1994, **36**, 25.
17. Figueiredo, J. L., *Actas XV Simp. Iberam. Catal.*, vol. 1, Córdoba, Argentina, 1996; p. TI29.
18. Alkhazov, T. G., Lisovskii, A. E., Safarov, M. G. e Dadasheva, A. M., *Kinet. Catal.*, 1972, **13**, 509.
19. Lisovskii, A. E., Alkhazov, T. G. e Mamedova, S. A., *Kinet. Catal.*, 1975, **16**, 1254.
20. Alkhazov, T. G. e Lisovskii, A. E., *Kinet. Catal.*, 1976, **17**, 434.
21. Dziewiecki, Z., Jagiello, M. e Makwski, A., *Reactive Polymers*, 1997, **33**, 185.
22. Shcheglova, E. G. e Alkhazov, T. G., *Kinet. Catal.*, 1982, **23**, 1272.
23. Emig, G. e Hofmann, H., *Journal of Catalysis*, 1983, **84**, 15.

24. Vrieland, G. E., *Journal of Catalysis*, 1988, **111**, 1.
25. Vrieland, G. E., *Journal of Catalysis*, 1988, **111**, 14.
26. Echigoya, E., Sano, H. e Tanaka, M., *8th International Congress on Catalysis*, vol. V, Berlin, 1984; p. 623.
27. Bagnasco, G., Ciambelli, P., Turco, M., Ginestra, A. e Patrono, P., *Applied Catalysis*, 1991, **68**, 55.
28. Bagnasco, G., Ciambelli, P., Turco, M., Ginestra, A. e Patrono, P., *Applied Catalysis*, 1991, **68**, 69.
29. Lisovskii, A. E., Talybova, Z. A. e Alkhazov, T. G. , *Kinet. Catal.*, 1984, **25**, 862.
30. Haber, J., Wojciechowska, M. e Gut, W., *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Chemistry*, 1996, **44**, 55.
31. Przystayko, R., Fiedorow, R. e Dalla Lana, I. G., *Applied Catalysis*, 1990, **59**, 129.
32. Alkhazov, T. G., Lisovskii, A. E., Safarov, M. G., Lapin, V. B. e Kurbanov, N. A., *Kinet. Catal.*, 1973, **14**, 1182.
33. Lisovskii, A. E., Kozharov, A. I., Feizullaeva, Sh. A. e Alkhazov, T. G. , *Kinet. Catal.*, 1978, **19**, 605.
34. Fiedorow, R., Przystajko, W. e Sopa, M., *Journal of Catalysis*, 1981, **68**, 33.
35. Cadus, L. E., Arrua, L. A., Gorriz, O. F. e Rivarola, J. B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, **27**, 2241.
36. Cadus, L. E., Gorriz, O. F. e Rivarola, J. B., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1990, **42**, 101.
37. Gasanova, N. I., Lisovskii, A. E. e Alkhazov, T. G. , *Kinet. Catal.*, 1979, **20**, 915.
38. Brozyna, K. e Dziewiecki, Z., *Applied Catalysis*, 1987, **35**, 211.
39. Schraut, A., Emig, G. e Hofmann, H., *Journal of Catalysis*, 1988, **112**, 221.
40. Kim, J. J., e Weller S. W., *Applied Catalysis*, 1987, **33**, 15.
41. Iwasawa, Y., Nobe, H. e Ogasawara, S., *Journal of Catalysis*, 1973, **31**, 444.
42. Schraut, A., Emig, G. e Sockel, H. G., *Applied Catalysis*, 1987, **29**, 311.
43. Cadus, L. E., Gorriz, O. F. e Rivarola, J. B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, **29**, 1143.
44. Murakami, Y., Iwayama, K., Uchida, H., Hattori, T. e Tagawa, T., *Journal of Catalysis*, 1981, **71**, 257.
45. Tagawa, T., Kataoka, S., Hattori, T. e Murakami, Y., *Applied Catalysis*, 1982, **4**, 1.
46. Murakami, Y., Iwayama, K., Uchida, H., Hattori, T. e Tagawa, T., *Applied Catalysis*, 1982, **2**, 67.
47. Tagawa, T., Hattori, T. e Murakami, Y., *Journal of Catalysis*, 1982, **75**, 56.
48. Tagawa, T., Hattori, T. e Murakami, Y., *Journal of Catalysis*, 1982, **75**, 66.

49. Tagawa, T., Iwayama, K., Ishida, Y., Hattori, T. e Murakami, Y., *Journal of Catalysis*, 1983, **79**, 47.
50. Hattori, T., Niwa, H., Satsuma A., Kito, S. e Murakami, Y., *Applied Catalysis*, 1989, **50**, L11.
51. Tagiyev, D. B., Gasymov, G. O., Zulfugarov, Z. G. e Minachev, K. M., *Actas IX Simp. Iberam. Catal*, vol. 2, 1984; p. 944.
52. Kania, K. e Jurczyk, K., *Applied Catalysis*, 1990, **61**, 35.
53. Emig, G., Hofmann, H. e Schraut, A., em *Recent Trends in Chemical Reaction Engineering*, vol. 1. Wiley, New Delhi, 1987; p. 127.
54. Fujimoto, K. e Kunugi, T., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1981, **20**, 319.
55. You, J. S., *Applied Catalysis A: General*, 1996, **142**, 19.
56. Degannes, P. N. e Ruthven, D. M., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1979, **57**, 627.
57. Gaspar N. J., Vadekar, M., Pasternak, I. S. e Cohen, A. D., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1975, **53**, 74.
58. Drago, R. S. e Jurczyk, K., *Applied Catalysis A: General*, 1994, **112**, 117.
59. Klimkiewicz, R., Morawski, A. W. e Mista W., *Journal of Catalysis*, 1993, **144**, 627.
60. Kozharov, A. I., Lisovskii, A. E., Nekrasov, N. V., Kelbaliev, G. I. e Alkhazov, T. G. , *Kinet. Catal.*, 1982, **23**, 1140.
61. Bautista, F. M., Campelo, J. M., Garcia, A., Luna, D. e Marinas, J. M., *Journal of Catalysis*, 1989, **116**, 338.
62. Alkhazov, T. G., Lisovskii, A. E., Ismailov, Yu. A. e Kozharov, A. I., *Kinet. Catal.*, 1978, **19**, 611.
63. Lisovskii, A. E., Kozharov, A. I., Ismailov, Yu. A. e Alkhazov, T. G. , *Kinet. Catal.*, 1978, **19**, 950.
64. Lee, C. S., *U. S. Patent n° 4652690*, 1987.
65. Grunewald, G. C. e Drago, R. S., *Journal of Molecular Catalysis*, 1990, **58**, 227.
66. Guerrero-Ruiz, A. e Rodríguez-Ramos, I., *Carbon*, 1994, **32**, 23.
67. Kane, M. S., Kao, L. C., Mariwala, R. K., Hilscher, D. F. e Foley, H. C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**, 3319.
68. Boehm, H. P., Mair, G., Stoehr, T., Rincón, A. R. e Tereczki, B., *Fuel*, 1984, **63**, 1061.
69. Fernández, J. M., *Tese de doutoramento*. Universidade de Oviedo, 1997.
70. Szymański, G. e Rychlicki, G, *Carbon*, 1993, **31**, 247.
71. Szymański, G., Rychlicki, G e Terzyk, A. P., *Carbon*, 1994, **32**, 265.

72. Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F. e Mueden A., *Ext. Abstracts 23rd Bien. Conf. On Carbon*, Penn State University, 1997; p. 190.
73. Grunewald, G. C. e Drago, R. S., *J. Am Chem. Soc.*, 1991, **113**, 1636.
74. Stöhr, B., Boehm, H. P. e Schlögl, R., *Carbon*, 1991, **29**, 707.
75. Silva, I. F., Vital, J., Ramos, A. M., Valente, H., Botelho do Rego, A. M. e Reis, M. J., *Carbon*, 1998, **36**, 1159.
76. Valente, H., Vital, J., Silva, I. F., Ramos, A. M., Botelho do Rego, A. M. e Reis, M. J., *Ext. Abstracts 23rd Bien. Conf. On Carbon*, Penn State University, 1997; p. 216.
77. Radovic, L. R. e Rodríguez-Reinoso, F., em *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 25, ed. Peter A Thrower. Marcel Dekker, Inc., New York, 1997; p. 243.
78. Radovic, L. R. e Sudhakar, C., em *Introduction to Carbon technologies*, ed. H. Marsh, E. A. Heintz e F. Rodríguez-Reinoso. Secretariado de Publicaciones, University of Alicante, Spain, 1997; p. 103.
79. Leon y Leon, C. e Radovic, L. R., em *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 24, ed. Peter A Thrower. Marcel Dekker, Inc., New York, 1994; p. 213.
80. Rodríguez-Reinoso, F., *Carbon*, 1998, **36**, 159.
81. Bansal, R. P., Donnet, J. e Stoeckli, H. F., *Active Carbon*, Marcel Dekker, Inc. New York, 1988.
82. Stoeckli, H.F., *Carbon*, 1990, **28**, 1.
83. Boehm, H. P., em *Advances in Catalysis*, vol. 16, Ed. D. D. Eley, H. Pines e P. B. Weisz. Academic Press, New York, 1966; p. 179.
84. Boehm, H. P. *Angewandte Chemie*, 1966, **5**, 533.
85. Boehm, H. P., Diehl, E. e Heck, W., *Proc. 2nd London Carbon & Graphite Conf.*, 1965; p. 369.
86. Donnet, J., *Carbon*, 1968, **6**, 161.
87. Boehm, H. P., *High Temperatures - High Pressures*, 1990, **22**, 275.
88. Boehm, H. P., *Carbon*, 1994, **32**, 759.
89. Ehrburger, P., *Nato ASI - Design and Control of Structure of Advanced Carbon Materials for Enhanced Performance, Programme and Abstracts*, Antalya, Turkey 1998; p. 22.
90. Papirer, E., Dentzer, J., Li, S. e Donnet, J., *Carbon*, 1991, **29**, 69.
91. Zawadzki, J., em *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 21, ed. Peter A Thrower. Marcel Dekker, Inc., New York, 1988; p. 147.
92. Zawadzki, J., *Carbon*, 1981, **19**, 19.

93. Ishizaki, C. e Marti, I., *Carbon*, 1981, **19**, 409.
94. Papirer, E., Guyon, E. e Perol, N., *Carbon*, 1978, **16**, 133.
95. Starsinic, M., Taylor, R. L. e Walker, Jr, P. L., *Carbon*, 1983, **21**, 69.
96. Zhuang, Q-L., Kyotany, T. e Tomita, A., *Energy & Fuels*, 1994, **8**, 714.
97. Zhuang, Q-L., Kyotany, T. e Tomita, A., *Ext. Abstracts Carbon' 94*, Granada, Spain, 1994; p. 466.
98. O'Reilly, J. M. e Mosher, R. A., *Carbon*, 1983, **21**, 47.
99. Meldrum, B. J. e Rochester, C. H., *Fuel*, 1991, **70**, 57.
100. Akhter, M. S., Keifer, J. R., Chughtai, A. R. e Smith, D. M., *Carbon*, 1985, **23**, 589.
101. Akhter, M. S., Chughtai, A. R. e Smith, D. M., *Applied Spectroscopy*, 1985, **39**, 143.
102. Suh, D. J., Park, T. e Ihm, S., *Carbon*, 1993, **31**, 427.
103. Mermoux, M., Chabre, Y. e Rousseau, A., *Carbon*, 1991, **29**, 469.
104. Driel, J. van, em *Activated Carbon - A Fascinating Material*, ed. A. Capelle e F. de Vooy. Norit, Amersfoort, 1983; p. 40.
105. Kozlowski, C. e Sherwood, M. A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1984, **80**, 2099.
106. Marchon, B., Carrazza, J., Heinemann, H. e Somorjai, G. A., *Carbon*, 1988, **26**, 507.
107. Takahagi, T. e Ishitani, A., *Carbon*, 1984, **22**, 43.
108. Takahagi, T. e Ishitani, A., *Carbon*, 1988, **26**, 389.
109. Zielke, U., Huttinger, K. J. e Hoffman, W. P., *Carbon*, 1996, **34**, 983.
110. Desimoni, E., Casella, G. I., Morone, A. e Salvi, A. M., *Surface and Interface Analysis*, 1990, **15**, 627.
111. Desimoni, E., Casella, G. I., Cataldi, T. R. I., Salvi, A. M., Rotunno, T. e Di Croce, E., *Surface and Interface Analysis*, 1992, **18**, 623.
112. Papirer, E., Lacroix, R., Donnet, J., Nanse, G. e Fioux, P., *Carbon*, 1994, **32**, 1341.
113. Park, S. H. P., McClain, S., Tian, Z. R., Suib, S. L. e Karwacki, C., *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 176.
114. Zhuang, Q-L., Kyotany, T. e Tomita, A., *Carbon*, 1994, **32**, 539.
115. Calo, J. M. e Hall, P. J., em *Fundamental Issues in the Control of Carbon Gasification Reactivity*, ed. J. Lahaye and P. Ehrburger. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1991; p. 329.
116. Otake, Y. e Jenkins, R. G., *Carbon*, 1993, **31**, 109.
117. Román-Martínez, M. C., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., e Salinas-Martínez De Lecea, C., *Carbon*, 1993, **31**, 895.
118. Ottaway, M., *Fuel*, 1982, **61**, 713.

119. Rodríguez-Reinoso, F. e Linares-Solano, A., em *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 21, ed. Peter A. Thrower. Marcel Dekker, Inc., New York, 1988; p. 1.
120. Figueiredo, J. L., em *2º Curso Ibero-Americano sobre Peneiras Moleculares*, ed. D. Cardoso, E. G. S. Jaha, São Paulo, SP, Brasil, 1995; p. 183.
121. Rodríguez-Reinoso, F., Martin-Martinez, J. M., Prado-Burguete, C. e McEnaney, B., *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 515.
122. Linares-Solano, A., em *Carbon and Coal Gasification*, ed. José L. Figueiredo e Jacob A. Moulijn. Nato ASI Series, E105, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1986; p. 137.
123. Stoeckli, H. F., Ballerini, L. e De Bernardini, S., *Carbon*, 1989, **27**, 501.
124. Rodríguez-Reinoso, F., em *Introduction to Carbon Technologies*, ed. H. Marsh, E. A. Heintz e F. Rodríguez-Reinoso. Secretariado de Publicaciones, University of Alicante, Spain, 1997; p. 35.
125. Freitas, M. M. A., *Tese de doutoramento*. Universidade do Porto, 1998.
126. Figueiredo, J. L. e Ramôa Ribeiro, F., *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
127. Satterfield, C. N., *Heterogeneous Catalysis in Practice*. McGraw-Hill, New York, 1980.
128. Villermaux, J., *Génie de la Réaction chimique*. Technique et Documentation (Lavoisier), 1981.
129. Fogler, H. S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall International Editions, 1986.
130. Froment, G. F. e Bischoff, K. B., *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd edition, John Wiley & Sons, 1990.
131. Boudart, M., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1986, **25**, 656.
132. Oya, A., Yoshida, S., Alcaniz-Monge, J. e Linares-Solano, A., *Carbon*, 1995, **33**, 1085.
133. Ikee, N., Iijma, Y., Niimura, N., Sigematsu, M., Tazawa, T., Matsumoto, S., Kojima, K. e Nagsawa, Y., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, JEOL, 1991.
134. Hall, P. J., Calo, J. M. e Lilly, W. D., *Proceedings of the International Conference on Carbon, Carbon' 88*, ed. B. McEnaney, T. J. Mays, IOP Publishing Co., Bristol, UK, 1988; p. 77.
135. Hall, P. J. e Calo, J. M., *Energy & Fuels*, 1989, **3**, 370.
136. Leary, K. J., Michaels, J. N. e Stacy, A. M., *AIChE Journal*, 1988, **34**, 263.

137. Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F., Maldonado-Hódar, F. J. e Rivera-Utrilla, J., *Carbon*, 1998, **36**, 145.
138. García, A. B., Martínez-Alonso, A., León y León, C. A. e Tascon, J. M. D., *Ext. Abstracts 23rd Bien. Conf. On Carbon*, Penn State University, 1997; p. 262.
139. Noh, J. S. e Schwarz, J. A., *Carbon*, 1990, **28**, 675.
140. Hontoria-Lucas, C., López-Peinado, A. J., López-González, J. de D., Rojas-Cervantes, M. L. e Martín-Aranda, R. M., *Carbon*, 1995, **33**, 1585.
141. Zhuang, Q-L., Kyotany, T. e Tomita, A., *Energy & Fuels*, 1995, **9**, 630.
142. Venter, J. J. e Vannice, M. A., *Carbon*, 1988, **26**, 889.
143. Rodríguez-Reinoso, F., em *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, ed. J. Lahaye e P. Ehrburger. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1991; p. 533.
144. Vinke, P., Van der Eijk, M., Verbree, M. e Voskamp, A. F., *Carbon*, 1994, **32**, 675.
145. Calo, J. M., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Román-Martínez, M. C. e Salinas-Martínez De Lecea, C., *Carbon*, 1997, **35**, 543.
146. Hu, Y., Wan, H., Tsai, K. e Au, C., *Thermochimica Acta*, 1996, **274**, 289.
147. Órfão, J. J. M. e Figueiredo, J. L., *Thermochimica Acta*, 1993, **217**, 151.
148. Lien-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G. e Grasselli, J. G., *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press, Inc., 1991.
149. Fanning, P. E. e Vannice, M. A., *Carbon*, 1993, **31**, 721.
150. Tomlinson, J. B., Freeman, J. J., Sing, K. S. W. e Theocharis, C. R., *Carbon*, 1995, **33**, 789.
151. Carrot, P. J. M., *Carbon*, 1995, **33**, 1307.

## ANEXO A - CONDIÇÕES OPERATÓRIAS E RESULTADOS CINÉTICOS DOS ENSAIOS REALIZADOS NA SECÇÃO 3.2

W/F(kg.h /kmol)	Ppeb (atm)	PpO <sub>2</sub> (atm)	T (°C)	X (%)	Rst (%)	Sst (%)	ScO <sub>2</sub> (%)	ScO (%)	Sb (%)	Sba (%)	Saf (%)	a(μmol. g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Δm (%)
67,92	0,0234	0	350	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26
68,43	0,0234	0,0115	350	15,0	13,1	89,0	3,00	1,43	0,34	2,74	2,02	0,610	18,9
67,96	0,0234	0,0230	350	18,1	13,9	78,1	3,91	1,19	0,27	3,58	2,51	0,740	21,0
68,26	0,0234	0,205	350	32,2	20,7	64,9	8,89	3,38	0,22	2,76	1,71	1,31	27,1
67,96	0,0234	0,0919	350	26,7	16,4	62,2	4,40	2,03	0,29	4,11	2,99	1,09	25,2
68,23	0,0234	0,368	350	35,6	26,9	76,2	9,53	4,88	0,35	3,20	2,06	1,45	27,7
101,8	0,0156	0,205	350	40,3	25,4	63,6	9,07	3,98	0,38	2,72	2,05	1,10	25,0
205,0	0,0078	0,205	350	50,5	32,1	64,2	8,07	5,19	0,63	2,26	1,55	0,684	22,4
34,13	0,0468	0,208	350	20,7	16,0	78,2	7,21	3,51	0,20	2,73	2,55	1,69	29,3
16,90	0,0925	0,207	350	16,6	12,2	74,7	5,10	2,68	0,00	2,80	4,71	2,72	33,7
22,98	0,0694	0,212	350	20,0	16,3	88,9	6,29	2,96	0,28	3,28	1,75	2,41	32,2
68,57	0,0234	0,205	350	31,6	21,2	68,0	8,39	3,74	0,32	3,82	2,05	1,28	26,4
68,30	0,0234	0,205	330	22,7	13,5	60,7	6,77	2,94	0,43	7,82	2,50	0,922	24,6
68,30	0,0234	0,205	310	16,0	7,73	49,3	5,55	2,57	0,46	8,77	4,91	0,646	22,4
68,19	0,0234	0,205	370	41,2	29,3	71,9	11,3	5,54	0,44	2,02	1,24	1,67	27,8
68,23	0,0234	0,205	390	56,6	41,6	74,3	17,0	8,48	0,65	0,93	0,62	2,30	28,5
34,57	0,0234	0,205	350	21,5	16,4	78,6	7,61	3,42	0,18	3,81	2,47	1,73	26,0
101,4	0,0234	0,205	350	40,6	24,2	60,3	8,46	3,99	0,33	2,46	1,30	1,11	26,7
17,35	0,0234	0,205	350	16,1	10,7	67,0	5,12	2,38	0,00	4,45	3,60	2,58	24,4
135,4	0,0234	0,205	350	42,5	26,3	62,0	9,36	4,23	0,56	2,85	2,21	0,879	27,6
135,8	0,0234	0,205	370	57,6	36,4	63,8	12,6	6,01	0,60	1,72	1,58	1,18	29,3
136,0	0,0234	0,205	330	28,5	18,1	64,7	8,92	3,56	0,57	6,90	3,21	0,580	26,1
136,8	0,0234	0,205	310	23,0	11,0	48,5	6,15	2,92	0,57	6,85	0,99	0,466	22,9
135,0	0,0234	0,205	390	71,4	46,8	66,4	19,8	9,61	0,60	0,77	0,46	1,47	31,7
33,42	0,0234	0,205	390	38,3	29,1	77,1	12,9	6,65	0,39	1,15	1,06	3,18	23,7
17,80	0,0234	0,205	390	24,1	20,9	87,6	11,0	5,80	0,29	1,69	0,50	3,76	19,2
34,27	0,0234	0,205	330	17,0	9,04	53,8	5,11	2,21	0,20	5,62	3,67	1,38	22,2
34,50	0,0234	0,205	370	30,2	21,2	71,9	9,03	4,31	0,22	1,72	1,15	2,39	28,0
17,32	0,0234	0,205	370	13,4	8,92	68,0	11,1	5,08	0,11	0,00	0,14	2,15	31,5
100,2	0,0234	0,205	310	10,9	8,81	82,0	10,3	4,95	0,23	4,00	1,53	0,303	25,0
67,92	0,0234	0,591	350	43,5	26,7	62,0	13,4	5,98	0,33	1,88	0,73	1,78	26,8
45,53	0,0352	0,209	350	24,6	18,2	75,0	7,69	3,50	0,09	1,56	0,47	1,50	27,6
101,2	0,0234	0,0230	350	28,8	15,8	55,6	3,40	1,54	0,13	1,35	0,56	0,790	21,7

W/F(kg.h /kmol)	Ppeb (atm)	PpO <sub>2</sub> (atm)	T (°C)	X (%)	Rst (%)	Sst (%)	ScO <sub>2</sub> (%)	ScO (%)	Sb (%)	Sba (%)	Saf (%)	a(μmol. g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Δm (%)
33,79	0,0234	0,0230	350	13,1	7,20	56,0	2,99	1,33	0,00	0,70	0,96	1,08	25,4
68,30	0,0234	0,0230	370	26,0	19,7	77,1	4,51	2,12	0,14	1,08	0,77	1,05	23,5
102,7	0,0234	0,0230	390	40,2	28,3	71,2	5,08	2,87	0,49	0,91	0,54	1,09	25,4
102,4	0,0234	0,0919	350	34,3	17,2	50,6	2,90	1,27	0,42	3,14	2,02	0,930	25,1
34,50	0,0234	0,0919	350	22,9	11,2	49,5	4,21	1,95	0,22	3,10	1,79	1,84	23,7
34,50	0,0234	0,0919	390	32,2	23,6	75,6	8,23	4,12	0,25	1,32	0,63	2,59	29,3
34,50	0,0234	0,0919	370	21,3	18,4	90,9	8,43	3,64	0,39	3,11	1,18	1,71	26,4
101,5	0,0234	0,0919	310	16,1	7,77	50,8	5,05	2,23	0,37	7,59	1,67	0,439	21,2
102,4	0,0234	0,0919	370	42,5	27,7	65,9	8,37	3,83	0,40	1,73	1,05	1,15	28,2
102,1	0,0234	0,3686	350	50,7	25,5	50,9	11,2	5,03	0,33	1,80	1,09	1,38	27,8
34,13	0,0234	0,3686	350	36,3	15,5	43,4	6,57	3,00	0,11	1,56	0,67	2,95	19,0
17,63	0,0234	0,3686	350	18,1	12,3	68,5	6,66	3,18	0,19	3,24	3,07	2,85	35,5
102,2	0,0234	0,3686	370	58,5	43,1	74,4	18,1	8,98	0,81	1,14	0,67	1,59	29,2
102,3	0,0234	0,3686	330	40,6	21,5	55,0	2,77	4,41	0,50	3,15	0,80	1,10	26,6
101,8	0,0234	0,3686	310	17,2	12,7	75,5	9,65	4,87	0,87	8,70	3,20	0,469	23,8



FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



000030372

