

Preparação de Carvões Activados Básicos a partir de Carços de Azeitona

Copyright©

Pedro Gonçalo Banza Gonçalves, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

À minha família.

Agradecimentos

As minhas primeiras palavras de agradecimento têm que ir, forçosamente, para a minha família que desde sempre me apoiaram no que fosse preciso e me acompanharam, incondicionalmente, em todo o meu percurso. Incutiram-me a filosofia de que o sucesso se faz com 99% de trabalho e 1% de talento e, quando atingido, somos recompensados com o sentimento de auto-realização e de crescimento pessoal.

Em segundo lugar, os meus agradecimentos dirigidos à minha namorada Filipa que, apesar de ocupada com a sua tese ao mesmo tempo que eu, deu-me o todo o apoio e paciência (mesmo quando não a tinha) e sempre manteve um sorriso optimista no alojamento com quem partilhei, durante a minha experiência de Erasmus em Málaga. No mesmo apartamento onde, pela primeira vez, experienciei o que é viver fora do “abrigo” da casa dos pais, também coabitou o meu amigo Chico que merece o meu grado. Companheiro que me acompanha desde a minha ida para universidade, foi culpado de grandes momentos em Málaga que me ajudaram a fazer parte deste trabalho com outra energia e predisposição para aproveitar a experiência Erasmus o melhor possível.

Em terceiro lugar, aos meus amigos que, mesmo estando longe, mantiveram o contacto por todas as vias de comunicação virtuais possíveis.

Em quarto lugar, o meu enorme apreço ao grupo de pessoas com quem tive o prazer de trabalhar na Escuela de Ingenieras da Universidade de Málaga, à Eliza, ao Raúl, ao Fran, e, em especial à María José, pessoa de santa paciência que me aturou e respondeu às minhas 1001 dúvidas de 1001 maneiras diferentes. Obrigado também aos restantes portugueses, amigos e colegas de curso Marilúcia e Casquilho, pela prestabilidade ao ajudar-me em inúmeras tarefas no laboratório e pelos bons momentos vividos fora deste.

Em quinto lugar, o sincero agradecimento ao meu orientador, Prof. Dr. José Rodriguez-Mirasol, bem como aos Professores Catedráticos Dr. Tomás Cordero e Dr^a. Olga Guerrero, pela disponibilidade prestada em esclarecer-me neste trabalho em tudo o quanto possível, assim como pela simpatia despendida e conhecimentos transmitidos sobre o mundo da investigação que um dia me serão muito úteis.

Por fim, mas não menos importante, à minha co-orientadora Prof. Isabel Fonseca (FCT-UNL) por demonstrar-se uma pessoa incansável em garantir que todo o conhecimento adquirido fosse aplicado correctamente e de forma objectiva no documento escrito final. Agradeço a sua disponibilidade e paciência em ajudar no que fosse preciso para que, acima de tudo, saísse deste trabalho com uma aquisição de conhecimentos que certamente aplicarei no meu futuro.

Abstract

The reuse of olive stones waste as a precursor for catalytic support was applied with the purpose of preparing four solid basic catalysts. Several experimental methods were used: **(i)** physical activation with CO₂, followed by impregnation with calcium acetate, **(ii)** direct chemical activation with calcium oxide and the same procedure with barium hydroxide and **(iii)** ionic interchange between an acidic catalyst, chemically activated with H₃PO₄, and a solution of calcium chloride.

The samples were characterized by N₂ and CO₂ adsorption, X-Ray Photoelectronic Spectroscopy and Titration. The catalysts were used in ethanol decomposition and it was observed the selective formation of diethyl ether and ethylene with the presence of acidic sites or acetaldehyde and methanol due to the presence of basic sites.

The sample prepared by CO₂ activation exhibit higher surface area and micropore volume. This sample, at lower temperature, was very active for ethanol decomposition and selective to acetaldehyde.

Although exhibiting better results at higher temperatures, the catalysts prepared by chemical activation, revealed catalytic performances similar to the sample prepared by physical activation. However, the catalyst obtained from the third method, showed low ethanol conversion but high ethylene selectivity, which suggests that the method of ionic change seems to change the acidic properties.

Keywords: olive stone waste, solid basic catalysts, physical activation, chemical activation, ionic change, ethanol decomposition, acetaldehyde

Resumo

Com o objectivo de se valorizarem resíduos sólidos, foram preparados catalisadores básicos a partir de caroços de azeitona. A metodologia experimental usada consistiu em três métodos de preparação distintos: **(i)** activação física com CO₂, seguido de impregnação com acetado de cálcio, **(ii)** activação química directa com óxido de cálcio e hidróxido de bário e **(iii)** permuta iónica dum catalisador ácido com uma solução de cloreto de cálcio.

Os catalisadores foram caracterizados por adsorção de N₂ a -196°C, CO₂ a 0°C, Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X (XPS) e Titulação. Estes catalisadores foram posteriormente usados na decomposição do etanol, formando-se, na presença de centros activos ácidos, dietiléter e etileno e, nos centros activos básicos, acetaldeído e metanol.

O catalisador sujeito a activação física com CO₂ apresentou a área específica mais elevada, bem como maior volume de microporos. Neste obtiveram-se, a menor temperatura, valores mais elevados de conversão de etanol e maior selectividade para o acetaldeído.

Embora, a uma temperatura superior, os catalisadores preparados por activação química **(ii)** permitissem obter bons rendimentos para o acetaldeído, o catalisador preparado por permuta iónica **(iii)** foi pouco activo para conversão mas a selectividade para o etileno foi alta, sugerindo que a permuta iónica pareceu alterar as propriedades ácidas.

Palavras-Chave: catalisador básico, caroços de azeitona, activação física, activação química, permuta iónica, decomposição do etanol, acetaldeído.

Índice

Agradecimentos.....	vii
Abstract	ix
Resumo.....	xi
1. Introdução	1
2. Enquadramento Teórico	3
2.1 Preparação de Catalisadores: Carvão Activado.....	3
2.2 Caracterização de Catalisadores.....	5
2.2.1 Propriedades Estruturais.....	5
2.2.2 Propriedades Texturais	6
2.2.3 Determinação da acidez/basicidade em Catalisadores Sólidos	12
2.2 Termogravimetria.....	16
3. Metodologia Experimental.....	19
3.1 Métodos de Preparação dos Catalisadores	20
1º Método	20
2º Método	23
3º Método	25
3.2 Caracterização de Catalisadores.....	26
4. Resultados e Discussão	29
4.1 Rendimentos de Carbonização e Tratamentos Térmicos	29
4.2 Análise da Estrutura Porosa	30
4.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X (XPS)	33
4.4 Termogravimetria (TG).....	37
4.5. Determinação da acidez/basicidade.....	37
4.5.1 Medições de pH da suspensão.....	37
4.5.2 Titulações	38
4.5.3 Reacção Teste: Desidratação do Etanol	40
5. Conclusões	47

6. Trabalho Futuro.....	48
7. Bibliografia	49
8. Anexos.....	52
8.1 Isotérmicas de Adsorção	52
8.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X	58
8.3 Titulações	61
8.4 Termogravimetria.....	64

Índice de Figuras

Figura 1 – Representação genérica processual de preparação de carvão activado.	4
Figura 2 – Tipologias de isotérmicas de adsorção [adaptado de (15)].	7
Figura 3 – Diferentes ciclos de histerese [adaptado de (17)].	8
Figura 4 – Comparação entre isotérmica de uma amostra com uma isotérmica padrão pelo método-t [adaptado de (20)].	11
Figura 5 – Representação genérica da reacção de teste sob acção de catalisador ácido e básico.	14
Figura 6 – Mecanismo Reaccional para o Acetaldeído (26).	15
Figura 7 – Mecanismo Reaccional para o Etileno (26).	15
Figura 8 – Mecanismo Reaccional para o Dietiléter (24).	16
Figura 9 – Representação gráfica da curva TG e correspondente DTG.	17
Figura 10 – Representação esquemática de uma montagem de equipamento de análise térmica (TG).	18
Figura 11 – Esquema Geral da preparação de Carvões Activados Básicos realizada.	19
Figura 12 – Esquema relativo ao procedimento da preparação de CaCAF (1º método).	20
Figura 13 – Montagem para tratamento térmico de amostras.	21
Figura 14 – Representação esquemática das etapas de Carbonização do Precursor e Peneiração do Carbonizado (2º método).	23
Figura 15 – Fase Final da preparação da amostra BaCAQ (2º método).	24
Figura 16 – Fase Final da preparação da amostra CaCAQ (2º método).	24
Figura 17 - Esquema relativo ao procedimento da preparação de CaCAPI (3º método).	26
Figura 18 – Esquema de Montagem para a Reacção-Teste.	27
Figura 19 - Espectro de C1s.	35
Figura 20 – Espectro de O1s.	36
Figura 21 - Performance catalítica de CaCAQ na Decomposição do Etanol.	41
Figura 22 - Performance catalítica de BaCAQ na Decomposição do Etanol.	42
Figura 23 - Performance catalítica de BaCAQ na Decomposição do Etanol.	44

Figura 24 - - CaCAQ: Isotérmica de Adsorção de N ₂ a -196°C.	52
Figura 25 - BaCAQ: Isotérmica de Adsorção de N ₂ a -196°C.....	53
Figura 26 - CaCAF e CAF800: Isotérmicas de Adsorção de N ₂ a -196°C.....	53
Figura 27 - HA3500: Isotérmica de Adsorção de N ₂ a -196°C.....	54
Figura 28 - CaCAPI: Isotérmica de Adsorção de N ₂ a -196°C.	54
Figura 29 - Isotérmica de CO ₂ a 0°C para a amostra CaCAF.....	55
Figura 30 - Isotérmica de CO ₂ a 0°C para a amostra CAF800.....	55
Figura 31 - Isotérmica de CO ₂ a 0°C para a amostra BaCAQ.....	56
Figura 32 - Isotérmica de CO ₂ a 0°C para a amostra CaCAQ.....	56
Figura 33 - Isotérmica de CO ₂ a 0°C para a amostra HA3500.....	57
Figura 34 - C500: Deconvolução de O1s.....	58
Figura 35 - C800: Deconvolução de O1s.....	59
Figura 36 - CaCAQ: Deconvolução de O1s.....	59
Figura 37 - BaCAQ: Deconvolução de O1s.....	60
Figura 38 - CaCAF: Deconvolução de O1s.	60
Figura 39 - CaCAPI: Deconvolução de O1s.	61
Figura 40 - Titulação de pH da amostra CaCAQ.....	61
Figura 41 - Titulação de pH da amostra BaCAQ.....	62
Figura 42 - Titulação de pH da amostra CaCAF.....	62
Figura 43 - Titulação de pH da amostra HA3500.	63
Figura 44 - Titulação de pH da amostra CaCAPI.	63
Figura 45 - Termogravimetria realizada a uma amostra de Hidróxido de Cálcio.....	64

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Exemplo de cálculo para impregnação de uma amostra de carvão com uma solução de acetato de cálcio.	22
Tabela 2 – Rendimentos de Carbonização (amostras C500 e C800).	29
Tabela 3 – Rendimentos de Tratamentos Térmicos realizados.	30
Tabela 4 – Rendimentos Globais obtidos.	30
Tabela 5 – Tabela Resumo da Análise Textural.	31
Tabela 6 – Comparação de resultados de propriedades texturais das amostras CaCAQ e BaCAQ com as amostras CaAC-900 e BaAC-700.	32
Tabela 7 – Composição Química Elementar, em percentagem mássica, das amostras de carbonizado e de catalisadores finais.	33
Tabela 8 – Energias de Ligação principais para a orbital C1s.	34
Tabela 9 – Ligações Químicas e correspondentes energias de ligação para o espectro O1s.	35
Tabela 10 – Contribuições parciais das ligações químicas para a orbital O1s.	36
Tabela 11 – Medições de pH da suspensão das amostras realizadas.	37
Tabela 12 – Resultados obtidos nas titulações.	39
Tabela 13 – Valores de pK_a de grupos funcionais.	39
Tabela 14 – Conversão e Selectividades Médias de CaCAQ registadas na Decomposição do Etanol entre 350-500°C (parte 1).	41
Tabela 15 - Conversão e Selectividades Médias de CaCAQ registadas na Decomposição do Etanol entre 350-500°C (parte 2).	42
Tabela 16 – Conversão e Selectividades Médias de BaCAQ registadas na Decomposição do Etanol entre 350-500°C (parte 1).	43
Tabela 17 - Conversão e Selectividades Médias de BaCAQ registadas na Decomposição do Etanol entre 350-500°C (parte 2).	43
Tabela 18 – Conversão e Selectividades Médias de CaCAF registadas na Decomposição do Etanol entre 350-500°C (parte 1).	44
Tabela 19 – Conversão e Selectividades Médias de CaCAF registadas na Decomposição do Etanol entre 350-500°C (parte 2).	45

Tabela 20 – Conversão e Selectividades Médias de HA3500 e CaCAPI registadas na Decomposição do Etanol a uma temperatura de 350°C.....	45
---	----

1. Introdução

Devido à necessidade de se procurarem soluções mais eficientes que satisfaçam o mercado globalizado dos dias de hoje, quer em termos de qualidade, quer na oferta de um determinado produto, a Indústria Química necessitou de otimizar os seus processos químicos relativamente ao aumento da conversão da matéria-prima e da selectividade para o produto desejado. Com o objectivo de aumentar a selectividade e a actividade duma reacção tem-se procedendo sintetizar catalisadores que satisfaçam estas exigências. Os catalisadores sólidos têm a vantagem de poderem ser separados dos meios reaccionais sendo posteriormente reciclados (1).

Os catalisadores heterogéneos (sólidos) podem ser: *mássicos*, compostos unicamente pela fase activa, e *suportados*, onde a fase activa se encontra dispersa numa matriz porosa sólida (suporte) (2). Nestes últimos encontram-se os carvões activados, cuja matriz tem elevada porosidade. Estes materiais podem ser preparados por carbonização e activação de resíduos orgânicos. As propriedades químicas e texturais podem ser modificadas com facilidade.

O carvão activado (CA) é um sólido, maioritariamente de constituição carbonosa, de área específica e porosidade elevadas, podendo servir ao suporte de catalisadores. Comercialmente tem a forma de um pó, grânulos, pellets ou fibras, podendo ser em tratamentos em fases líquida e gasosa, bem como no armazenamento de energia (3).

Apesar das suas propriedades adsorventes permitirem a purificação de óleos com fins medicinais datar do Antigo Egipto, só no início do século XX o seu potencial como adsorvente foi explorado. Com o deflagrar da Primeira Guerra Mundial, desempenhou grande importância no desenvolvimento de filtros de ar em equipamento respiratório para soldados (4). Actualmente o carvão activado é promissor substituto de materiais convencionais como zeólitos ou até, em certos casos, metais condutores e semicondutores, já que a sua existência na natureza é abundante e o custo de produção associado é reduzido.

Os catalisadores suportados revelam um especial interesse, visto que proporcionam uma melhor dispersão e estabilização das pequenas partículas metálicas, garantindo um maior número de centros activos (4). Em particular, as propriedades do carvão activado como suporte microporoso dependem da natureza química deste material, definindo o carácter ácido ou básico do mesmo. A presença de grupos funcionais ácido como carboxilos, lactonas e fenóis aumentam a acidez do carvão, enquanto a existência de pironas, cromenos, éteres e carbonilos estão associados a propriedades básicas. Apesar de alguns grupos funcionais actuarem como centros activos básicos, ainda não se compreende o papel que estes têm nas reacções catalíticas (5).

Os grupos básicos podem retirar prótons dos reagentes (centro básico de Brønsted), ou doar electrões aos reagentes (centro básico de Lewis) de forma a formar intermediários aniónicos que continuam o ciclo catalítico (6). O catalisador pode ter os dois tipos de centros activos, não obstante de desconhecer-se ainda a importância dos mesmos.

Devido à semelhança da actividade de catalisadores homogéneos ou heterogéneos e às vantagens já mencionadas para o catalisador heterogéneo é necessário desenvolver-se catalisadores desta tipologia para a produção de Biodiesel. O processo convencional de biodiesel envolve a utilização de catalisadores homogéneos (líquidos) como o hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio que, para além da dificuldade de separá-los do produto final, são corrosivos para o equipamento processual. Logo, a utilização de catalisadores heterogéneos básicos é vantajosa (1). Os óxidos metálicos alcalino-terrosos MgO, CaO e SrO têm sido utilizados como substituintes dos catalisadores convencionais, na medida em que demonstram elevada selectividade para gamas baixas de temperatura e pressão (7).

Neste trabalho escolheu-se o óxido de cálcio (CaO), uma vez que é mais acessível no meio ambiente sob a forma de carbonato de cálcio (CaCO₃) ou hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) pois são um dos principais constituintes de inúmeros resíduos biológicos (7).

Com o objectivo de valorizar resíduos sólidos industriais ou agrícolas, tem-se assistido recentemente a um desenvolvimento e optimização das condições experimentais que permitam obter sólidos com capacidade de adsorção elevadas. O presente trabalho tem como objectivo o aproveitamento de caroços de azeitona como precursor, um resíduo agrícola proveniente da indústria do azeite, cuja produção mundial anual de 2005/2006 foi estimada entre 1,73-2,58 milhões de toneladas (8). O precursor é transformado em matéria carbonizada e esta é activada química ou fisicamente. Este processo de preparação será descrito nos capítulos seguintes.

Os carvões preparados foram caracterizados de modo a determinarem-se os parâmetros texturais e as propriedades químicas de superfície. Estes materiais foram posteriormente usados como catalisadores na reacção de decomposição do etanol.

2. Enquadramento Teórico

2.1 Preparação de Catalisadores: Carvão Activado

Para a preparação de carvões activados como suporte catalítico, é necessário referir alguns conceitos fundamentais. Primeiro de tudo, é de salientar que a matéria-prima (precursor) envolvida na produção deste material pode ser oriunda de praticamente qualquer material orgânico, isto é, desde os mais convencionais recursos fósseis como o coque petrolífero, carvão e lignite até a materiais mais alternativos, mas não menos abundantes, como madeira, serradura ou até cascas e caroços de frutos (9).

O uso sustentável de um precursor é principalmente condicionado pela sua disponibilidade e custo, bem como a sua valência nas aplicações para quais o produto final se destina (9). Com efeito, as principais propriedades dos carvões activados, isto é, selectividade, estabilidade, condutividade térmica, resistência mecânica e actividade, dependem da composição do precursor e da tecnologia empregue na preparação dos mesmos (10).

A preparação dos carvões activados dependem de várias etapas que deverão ser optimizadas de modo a obter-se sólidos com determinadas características específicas tais como porosidade e propriedades químicas (ácidas ou básicas) de superfície. O procedimento da preparação difere de catalisador para catalisador, consoante a sua aplicação final; todavia, a preparação de carvões activados engloba genericamente as etapas representadas na Figura 1.

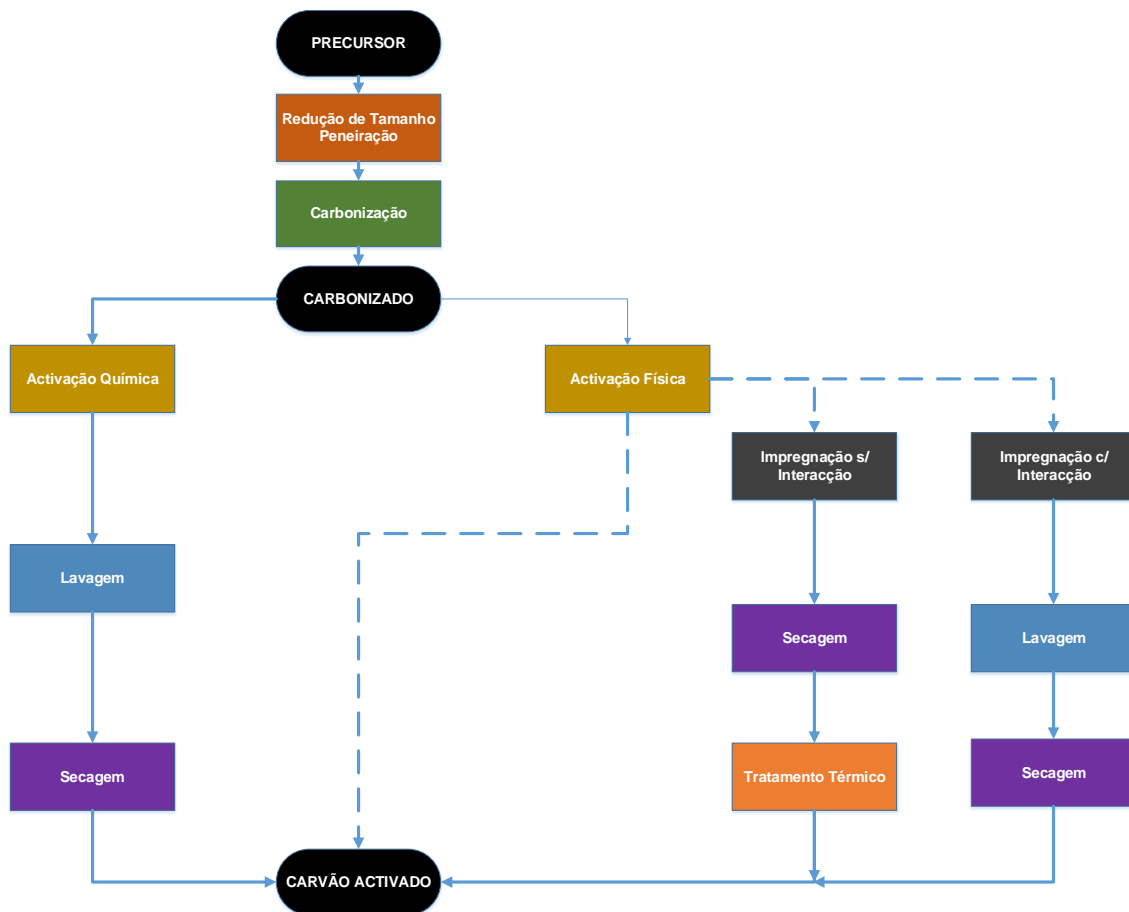
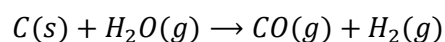
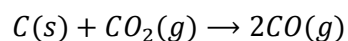


Figura 1 – Representação genérica processual de preparação de carvão ativado.

O processo de preparação de carvão ativado inicia-se pela redução de tamanho da partícula e peneiração para escolha granulométrica específica (esta fase pode só existir depois da carbonização). A carbonização do precursor consiste na pirólise do precursor, isto é, um tratamento térmico sob atmosfera inerte, que transforma o material orgânico em carvão.

Porém, a capacidade de adsorção, volume microporoso e área superficial, deste material (carbonizado), ainda é muito reduzida (11). Existem dois processos que permitem aumentar a capacidade de adsorção deste material. A **activação física** (também conhecida por activação térmica) é um tratamento térmico, no qual se usam agentes de gasificação (i.e CO_2 , vapor de água) que extraem átomos de carbono da estrutura porosa do carvão, conferindo, assim, maior porosidade e área superficial, de acordo com as reacções químicas seguintes (11):



Outro processo que pode aumentar a capacidade de adsorção é a **activação química**, em que se adicionam agentes químicos (i.e H_3PO_4 , $NaOH$, KOH) ao precursor sendo este calcinado em

atmosfera inerte. Este tipo de activação pode ser feita por: activação química directa, onde se efectua um tratamento térmico do agente químico misturado com o precursor/carbonizado ou por impregnação da espécie química activante – esta operação pode ser com ou sem interacção com a espécie activa.

A impregnação com interacção consiste num processo de permuta iónica, isto é, o carbonizado é introduzido numa solução aquosa em agitação e temperatura controladas, de forma a permitir que a espécie activa presente na fase líquida se difunda para a matriz porosa do carvão e aí adsorvendo – consequentemente é necessário uma etapa de lavagem e secagem para retirar todo excesso de espécies não adsorvidas e retirar toda a humidade que possa existir, respectivamente (12).

Na ausência de interacção, a impregnação requer apenas a molhagem do precursor ou do carbonizado sem adição excessiva de solução, ou seja, por conhecimento prévio do volume poroso do carvão e da sua massa determina-se o volume de solução a usar com uma determinada concentração de espécie activa. A amostra é posteriormente seca e realiza-se um tratamento térmico a uma temperatura específica, de modo a espécie activa adsorva na superfície do suporte (12).

2.2 Caracterização de Catalisadores

2.2.1 Propriedades Estruturais

i) Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios-X (XPS)

A análise por XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma técnica de caracterização em que se incide radiação de Raios-X na superfície da amostra, resultando na ejeção dos electrões provenientes dos átomos da superfície. A saída dos electrões está relacionada a uma energia cinética específica, consoante os grupos funcionais cujos átomos respectivos estão associados (13). A medição dessa energia é realizada por um espectrómetro, que a relaciona com a energia de ligação dos mesmos electrões ao átomo.

Os dados obtidos proporcionam informação sobre a valência e densidade atómica. A incidência continuada de radiação Raio-X conduz, então, à remoção das camadas superiores do catalisador, sempre medindo a energia cinética dos electrões ejectados. Deste modo, torna-se possível obter a composição dos vários elementos atómicos, em função da distância ao centro dos grãos do catalisador (14). No entanto, esta técnica só permite estudar a superfície dos materiais.

2.1.2 Propriedades Texturais

2.2.1 Análise da Estrutura Porosa

A análise das propriedades texturais, que se define pela determinação da geometria da rede porosa interna do catalisador, envolve a medição de parâmetros como área específica, porosidade, tamanho de poro e volume de poro usando a adsorção de CO₂ e de N₂. Para um perfil textural mais fiável de um sólido poroso é importante recorrer-se a vários métodos de cálculo existentes que determinem um valor para um dado parâmetro (15).

A principal técnica de análise textural é a obtenção das isotérmicas de adsorção. Esta traduz a relação entre a quantidade adsorvida de uma dada substância gasosa sobre um dado sólido poroso, a temperatura constante, em equilíbrio com a pressão ou concentração do mesmo gás.

Um dos mecanismos de adsorção foi a fisissorção (ou adsorção física), associado à adsorção em meso e macroporos (diâmetro de poro compreendido entre 2-50nm e superior a 50nm, respectivamente). Ressalva-se que quanto aos microporos (diâmetro de poro inferior a 2nm), por serem da mesma ordem de grandeza das moléculas que se difundem no interior do catalisador, o mecanismo de adsorção tem um comportamento distinto devido ao efeito de parede do mesmo tipo de poro. Consequentemente, a sobreposição dos campos de potencial de adsorção promove energias de adsorção elevadas e o adsorvido fica retido num estado estacionário e as quantidades adsorvidas a baixas pressões são relativamente muito elevadas (16). A quantidade de gás adsorvida, por unidade de massa de adsorvente, é uma função da pressão, temperatura e da natureza difusional entre o sistema sólido-gás (15):

$$n = f(p, T, sistema) \quad \text{Equação 1}$$

No caso em que o gás em questão esteja abaixo da sua temperatura crítica, isto é, em que pode sofrer condensação parcial numa determinada condição experimental, e o adsorvente seja mantido a uma temperatura constante, a isotérmica de adsorção, para um dado sistema sólido-gás, é (15):

$$n = f\left(\frac{p}{p_0}\right)_T \quad \text{Equação 2}$$

onde p_0 é a pressão de saturação do gás a uma dada temperatura T.

Na prática, a determinação da isotérmica de adsorção de equilíbrio é a representação gráfica do volume de gás adsorvido por massa de catalisador, em função da pressão relativa. Com o aumento de pressão, a amostra vai ficando saturada. Dependendo da estrutura porosa do catalisador, a forma das isotérmicas é diferente. A representação gráfica da isotérmica de adsorção pode assumir, normalmente, seis formas (**Figura 2**):

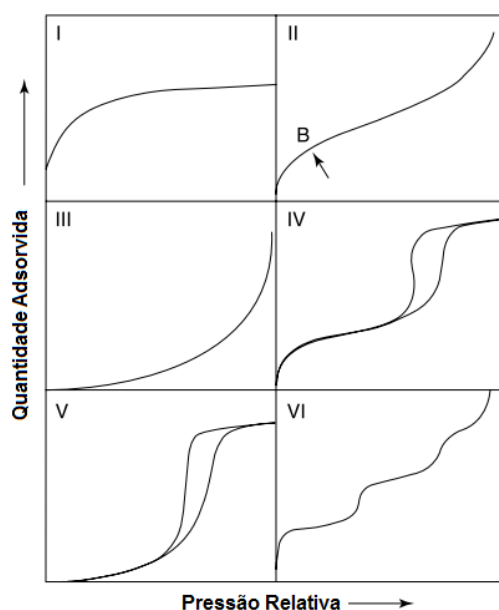


Figura 2 – Tipologias de isotérmicas de adsorção [adaptado de (15)].

As isotérmicas do **tipo I** apresentam a formação dum patamar revelando a formação de microporos. Estes, sendo os primeiros a saturar, são preenchidos a pressões relativas muito baixas, o que se traduz na formação duma monocamada. O volume adsorvido no patamar corresponde à quantidade adsorvida de saturação sob a forma de monocamada na extensão total de microporos, pelo que este tipo de isotérmicas está geralmente associado ao fenómeno de adsorção química (15).

Já as isotérmicas do **tipo II e III**, devido à inexistência de patamar, correspondem à adsorção de multicamadas (adsorção física), normalmente em sólidos não porosos ou sólidos macroporosos. Salienta-se que a isotérmica do tipo II exhibe um crescimento exponencial a pressões relativas mais baixas, seguido de um aumento linear da quantidade adsorvida. Tal explica-se pela existência de microporos que ficam saturados (formação de monocamada) e, conseqüentemente, o gás vai condensando para poros de maior tamanho e, por essa razão, tem espaço para adsorver fisicamente, formando multicamadas (15).

As isotérmicas do **tipo IV e V**, por apresentar um patamar bem definido a pressões relativas mais altas, indicam condensação capilar – mecanismo de retenção de vapores, ocorrido a temperaturas inferiores à temperatura crítica, que está relacionado com o efeito parede que a reduzida dimensão do poro provoca. A pressão de saturação do vapor no interior destes poros é inferior à pressão de saturação que se verificaria no mesmo vapor numa superfície sem curvatura (15).

A isotérmica do tipo V assemelha-se à isotérmica do tipo III; ambas são pouco comuns e o seu comportamento de adsorção explica-se pela fraca interacção gás-sólido, o que resulta na aglomeração das moléculas adsorvidas.

A forma em degraus da isotérmica de **tipo VI** associa-se à adsorção em superfícies uniformes não porosas e, concretamente, a uma adsorção camada a camada, isto é, a altura de cada “degrau” corresponde à capacidade de formação de monocamada em cada camada adsorvida.

Ressalva-se a particularidade de nas isotérmicas dos tipos IV e V os mecanismos de adsorção e dessorção não coincidirem. Tal fenómeno define-se por histerese – este pode assumir várias tipologias (Figura 3), e geralmente depende de dois fenómenos: adsorção-dessorção que ocorre num único poro de uma dada geometria ou de efeitos relacionados com a conectividade interna da rede porosa. Portanto, a especificidade textural (i.e. distribuição de tamanho de poros, geometria do próprio poro, interconecções na matriz porosa) definem a forma do ciclo de histerese. A Figura 3 descreve a classificação empírica estabelecida pela IUPAC (17).

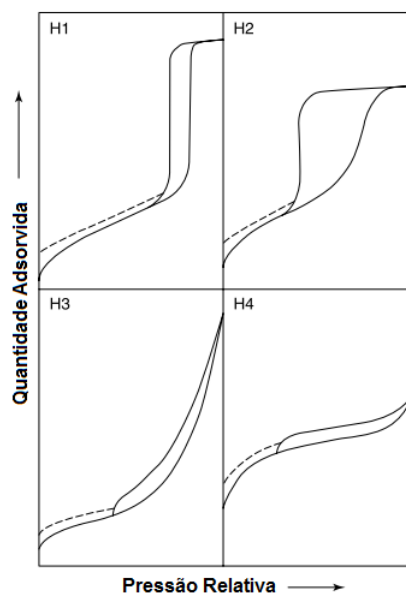


Figura 3 – Diferentes ciclos de histerese [adaptado de (17)].

A histerese H1 associa-se normalmente à condensação capilar observada em poros cilíndricos. Já a histerese H2 tem inerente uma estrutura de poro mais complexa, onde os efeitos relacionados com a rede porosa são significativos. Neste caso, é preferível que se opte por uma análise ao ramo da adsorção para calcular mais fidedignamente a distribuição de tamanho de poros, ao invés de se usar o ramo da dessorção.

As isotérmicas de adsorção com histerese H3 não demonstram quaisquer limitações à adsorção a elevadas pressões relativas. O comportamento deste tipo de histerese deve-se à existência de

macroporosidade elevada. A histerese do tipo H4 é típica de materiais complexos que contêm tanto microporos, como mesoporos.

i) Determinação da Área Específica: Método de BET

Não obstante as limitações teóricas associadas, o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) continua a ser largamente utilizado para uma avaliação directa da área superficial de catalisadores e seus suportes (18). Consiste num modelo teórico que descreve, de forma quantitativa, a adsorção física de vapores – característica das isotérmicas de tipo II. Originalmente uma extensão ao modelo de Langmuir, na óptica de se assumir equilíbrio dinâmico entre os mecanismos de adsorção e dessorção, a isotérmica de BET acrescenta a particularidade de se poder formar multicamadas. Como premissas, o modelo de BET sugere:

- a) Em cada camada, a velocidade de adsorção é igual à de dessorção;
- b) O calor de adsorção, após a formação da segunda camada de adsorvido, é constante e igual ao calor de condensação do vapor;
- c) Quando a pressão relativa é igual à de saturação, o vapor envolvido condensa como um líquido ordinário e o número de camadas adsorvidas é infinito.

Obtém-se assim a Equação de BET, na forma linear (18).

$$\frac{\left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left[n_a\left(1-\frac{p}{p_0}\right)\right]} = \left(\frac{1}{n_m C}\right) + \left[\frac{(C-1)}{n_m C}\right] \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad \text{Equação 3}$$

Na equação de BET, os parâmetros correspondem: n_a (quantidade de gás adsorvido por massa de catalisador), n_m (capacidade da monocamada) e a constante C , aproximadamente igual a $\exp\left[\frac{(E_1-E_L)}{RT}\right]$, em que E_1 e E_L são as energias de adsorção da primeira camada e de condensação do vapor, respectivamente. Não obstante do valor da constante C ser uma simplificação matemática, indica a força das interações gás-sólido.

Com efeito, a representação gráfica da equação (3) permite, por intermédio do cálculo respectivo da ordenada na origem e do declive, a determinação dos parâmetros n_m e C . Porém, esta mesma equação só é válida para valores de pressão relativa (p/p_0) compreendidos entre 0,05 e 0,3.

Também as isotérmicas do tipo IV podem ser usadas, desde que os valores para a quantidade adsorvida estejam compreendidos no intervalo de validade de pressão relativa. Apesar das isotérmicas do tipo IV apresentarem patamar devido à condensação capilar em mesoporos, este fenómeno só ocorre a pressões relativas muito elevadas, acima do limite superior do intervalo de validade do método BET.

Para a determinação da área específica, é necessário saber-se a capacidade de formação da monocamada (n_m). Este pode ser obtido de forma experimental, adsorvendo N_2 , a uma temperatura de -196°C . O perfil de isotérmica de adsorção geralmente assume a tipologia II ou IV, podendo, assim, usar-se o método de BET. Uma vez obtido o valor de n_m , a área superficial de BET (A_{BET}) é expressa por

$$A_{\text{BET}} = n_m N_A a_m \quad \text{Equação 4}$$

onde N_A e a_m traduzem o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e a área ocupada por uma molécula de adsorvido, respectivamente. O valor de a_m depende da massa volúmica de adsorvido no estado líquido, podendo ser expressa pela correlação:

$$a_m = 1,091 \left(\frac{M}{\rho_L N_A} \right)^{2/3} \quad \text{Equação 5}$$

Na expressão (5) os parâmetros M , ρ_L correspondem à massa molar e massa específica do adsorvido (estado líquido), respectivamente. Para o azoto, a uma temperatura de -196°C assume o valor $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$. Porém, quando a área específica tem valores muito baixos, aconselha-se a utilização de substâncias cuja pressão de vapor seja inferior à do azoto – por exemplo Kr (2 mmHg a -196°C em vez de 759 mmHg para o azoto (18)).

Salienta-se que o parâmetro A_{BET} pode unicamente ser útil para comparar amostras distintas do mesmo material. Uma caracterização textural que se requeira mais aprofundada necessita de uma análise da isotérmica de adsorção resultante, usando métodos baseados na isotérmica padrão.

ii) Determinação da Área Específica: Métodos baseados na isotérmica padrão.

Tendo como referência a isotérmica de tipo II, pode obter-se a espessura média de uma multicamada de adsorvido de azoto através da aproximação proposta por Harkins & Jura, também definido por método-t:

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log(p/p_0)} \right]^{1/2} \quad \text{Equação 7}$$

A condensação capilar origina desvios devido à quantidade adsorvida a pressões relativas elevadas, enquanto a microporosidade origina desvios a baixas pressões relativas. Desta forma, a representação gráfica da quantidade adsorvida (n^a) em função da variável t , permite a detecção de desvios entre a amostra em estudo, face ao padrão não poroso.

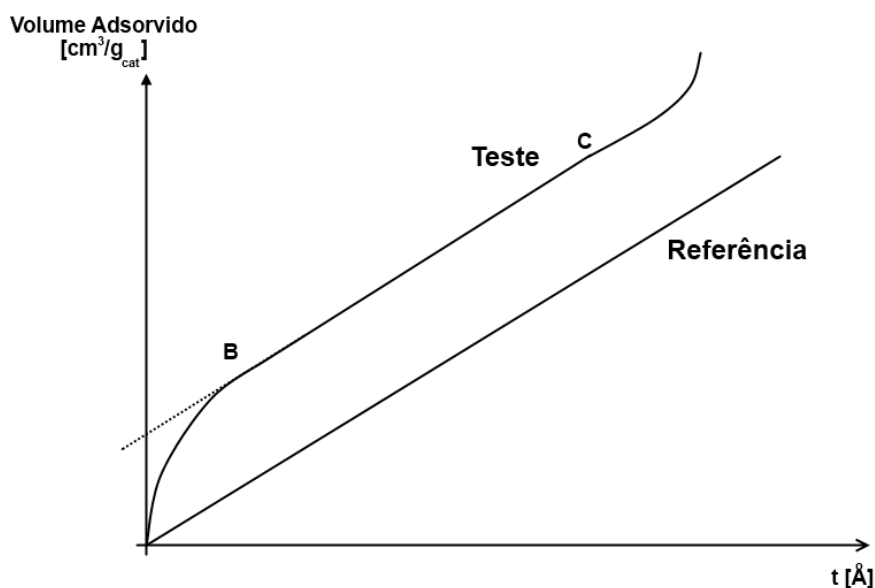


Figura 4 – Comparação entre isotérmica de uma amostra com uma isotérmica padrão pelo método-t [adaptado de (20)].

Na situação em que a curva de teste é idêntica à recta de referência (padrão), conclui-se que o material em estudo apenas ocorre a adsorção em multicamadas. O declive da mesma recta é directamente proporcional à área superficial do mesmo material. O resultado obtido desse parâmetro é semelhante ao obtido pelo método de BET. A Figura 4 mostra que a partir valores de t superiores, verifica-se o desvio à quantidade adsorvida – sinal de condensação capilar – e desvios a pressões relativas baixas – indicativo de existência de microporos (20).

A partir do ponto B, obtém-se a espessura de t , em que os microporos saturam, passando apenas a ocorrer adsorção em multicamadas, isto é, em meso e macroporos. Assim, define-se a “zona linear” do gráfico, cujo declive é correspondente à área específica associada à superfície externa do material, isto é, geométrica, mais meso e/ou macroporos. A ordenada na origem da mesma zona linear permite obter a quantidade adsorvida relativa à saturação dos microporos. Deste modo, assumindo que o adsorvido se encontra na forma condensada e se comporta como um líquido ordinário, é possível estimar o volume de microporos pela expressão

$$V_{mic} = n_{o,o} \times V_M^l \quad \text{Equação 8}$$

onde V_{mic} , $n_{o,o}$ e V_M^l correspondem, respectivamente, ao volume de microporos, quantidade adsorvida (ordenada na origem) e volume molar do adsorvido no estado líquido.

iii) Ultramicroporosidade: Adsorção de CO₂ a 0°C pelo Método de Dubinin-Radushkhevich (DR).

No caso em que a amostra apresente uma microporosidade elevada, a adsorção de azoto a -196°C não é eficiente nos poros mais estreitos (diâmetros de poro entre 0,5-1nm), também conhecidos por ultramicroporos, onde a sua saturação ocorre a pressões relativas muito baixas.

Como o aumento da temperatura de adsorção permite uma melhor difusão de moléculas e o tamanho molecular do N₂ é semelhante ao do CO₂, é mais fácil ao CO₂ em aceder este tipo de poros a 0°C (32°C abaixo da sua temperatura crítica) do que o N₂ a -196°C. Logo, uma vez que a pressão de saturação do CO₂ é de 35 bar, a quantidade adsorvida deste a baixas pressões relativas a 0°C é muito maior que o N₂ a -196°C neste tipo de poros (21).

Para a adsorção de CO₂ a 0°C aplica-se a equação DR que permite determinar a área específica e o volume de poros mais estreitos (A_{DR} e V_{DR}, respectivamente) (22).

$$\log V_{ads} = \log V_0 - B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \times \log \left(\frac{p}{p_0} \right)^2, \text{ onde } B = 5,304 \left(\frac{R}{E_0} \right)^2 \quad \text{Equação 9}$$

A variável V_{ads} traduz o volume adsorvido, V₀ o volume microporoso, B uma contante independente da temperatura e da estrutura porosa do adsorvente, E₀ a energia característica, T a temperatura a que ocorre a adsorção, β o coeficiente de afinidade (assume o valor de 0,36 para o CO₂ e 0,33 para o N₂) (21) e p/p₀ a variável da pressão relativa.

Representando graficamente log(V_{ads}) em função de log(p/p₀)² obtém-se uma recta, cujo ordenada na origem, log(V₀), permite estimar o volume microporoso. O declive da mesma recta permite determinar o valor de E₀, parâmetro associado à largura média dos poros.

Uma vez obtido o valor de volume microporoso, é possível a determinação dos parâmetros texturais de volume ultramicroporoso (V_{DR}) e área ultramicroporosa (A_{DR}), através das seguintes expressões matemáticas:

$$V_{DR} = V_0 \times D \quad \text{Equação 10}$$

$$A_{DR} = N_0 \times \sigma \times N_A \quad \text{Equação 11}$$

O parâmetro D é uma constante adimensional (D=0,0018306) que traduz um factor de conversão de densidade gás-líquido, N₀ é o número de moles adsorvidas na monocamada, σ traduz a área seccional ocupada por uma molécula adsorvida (0,170 nm²/molécula de CO₂) e N_A o número de Avogadro (6,02x10²³ mol⁻¹) (22).

2.1.3 Determinação da acidez/basicidade em Catalisadores Sólidos

Os carvões activados são anfotéricos por natureza, isto é, têm centros activos ácidos e básicos. O caracter ácido ou básico de um carvão depende da concentração e da força dos centros ácidos ou

básicos presentes na superfície. Um método para determinar a acidez/basicidade da superfície do carvão é por comparação do pH do meio em relação ao pH do ponto de carga zero (pH_{ZCP}), isto é, o pH para o qual a superfície do carvão tem carga zero. Se o pH do meio for superior que pH_{ZCP} , os grupos funcionais ácidos adsorvidos dissociam-se, deixando a superfície do carvão com carga negativa. Se o pH for inferior que pH_{ZCP} , os centros básicos combinam-se com protões, deixando a superfície do carvão com carga positiva (24).

No caso em que o pH do ponto de carga zero se aproxime de um valor pK_a de um grupo funcional, significa que, a esse ponto de pH, a concentração de moléculas desprotonadas é igual à concentração de moléculas protonadas do mesmo grupo funcional (24).

i) Medições de pH da suspensão

A medição directa de pH de uma suspensão aquosa do carvão preparado representa uma técnica simples mas útil, que permite determinar a acidez/basicidade do carvão.

O procedimento experimental é o seguinte: adiciona-se uma amostra de 0,4g de carvão preparado, a 20 ml de água ultrapura num recipiente de vidro devidamente limpo e equipado com agitação magnética e selado hermeticamente com parafina. Após um período de 24 horas de agitação, aguarda-se outro igual período, de modo a permitir que o carvão deposite no fundo do recipiente. Por fim, mede-se o pH da suspensão.

ii) Titulações

Esta técnica de caracterização permite a quantificação global de grupos funcionais presentes na superfície de um carvão através da comparação do pH do ponto de carga zero obtido com os valores teóricos de pK_a de grupos funcionais oxigenados (i.e carboxilos, lactonas, hidroxilos, fenólicos).

Na perspectiva experimental, o procedimento é consistido por quatro fases: (i) secagem, (ii) agitação, (iii) precipitação e (iv) titulação.

Primeiramente em (i) introduz-se a amostra de carvão numa estufa durante 24 horas. Posteriormente, pesam-se 0,1g da mesma amostra e juntam-se 40ml de uma solução de 0,01N de NaCl (também designado de electrólito), que vai possibilitar a libertação homogénea de iões H^+ intra e interparticular da superfície do carvão num recipiente de vidro, previamente limpo com água ultrapurificada. Cobre-se o topo do mesmo recipiente com parafina, sendo esta apenas perfurada por uma pipeta Pasteur, conectada à admissão de N_2 , cuja finalidade foi a eliminação de CO_2 atmosférico, garantindo que a solução seja inertizada durante a sua agitação magnética. Esta fase tem uma duração de 24 horas.

Na fase (iii), dá-se por terminada a agitação magnética, possibilitando que o carvão sedimente.

Por fim, na última fase do procedimento pipetam-se 20 a 30ml da fracção líquida da solução, para um outro recipiente. Este também está selado com parafina e faz-se borbulhamento de azoto durante 2horas, de forma a garantir a retirada de todo o CO₂ atmosférico. A película de parafina, neste caso, foi perfurada noutras duas zonas para a introdução do sensor de pH e de uma bureta que permite acrescentar o titulante.

Medindo previamente o pH da solução antes da adição do titulante, permite determinar-se esta é básica ou ácida – caso a solução tenha um pH acima de 7 (básico), usa-se como titulante tem-se uma solução de 0,01N de HCl; para uma solução com pH abaixo de 7 (alto), usa-se uma solução 0,01N de NaOH.

O borbulhamento foi contínuo durante toda a titulação e, para melhor precisão, regista-se o pH de equilíbrio para cada gota adicionada de titulante (volume de gota = 50µL) ao titulado. A adição de titulante termina até se verificar que, pelo comportamento da variação de pH, o ponto de carga zero é atingido e o pH final se aproxima do pH da solução da titulante.

iii) Reacção Modelo: Decomposição do Etanol

Como análise complementar de caracterização, existe reacções químicas modelo que permitem uma avaliação directa de performance do catalisador. Determina-se a conversão do(s) reagente(s) e as selectividades para um determinado produto da reacção.

Com o objectivo de se caraterizar a acidez/basicidade do catalisador, escolheu-se a reacção de decomposição do etanol. Com efeito, o produto gerado desta reacção depende directamente da natureza química da superfície do catalisador (Figura 5). O etanol sofre uma desidratação formando-se acetaldeído, se o catalisador tiver centros básicos, no enquanto se o catalisador for ácido, o etanol sofre uma eterificação, promovendo a formação de dietiléter.

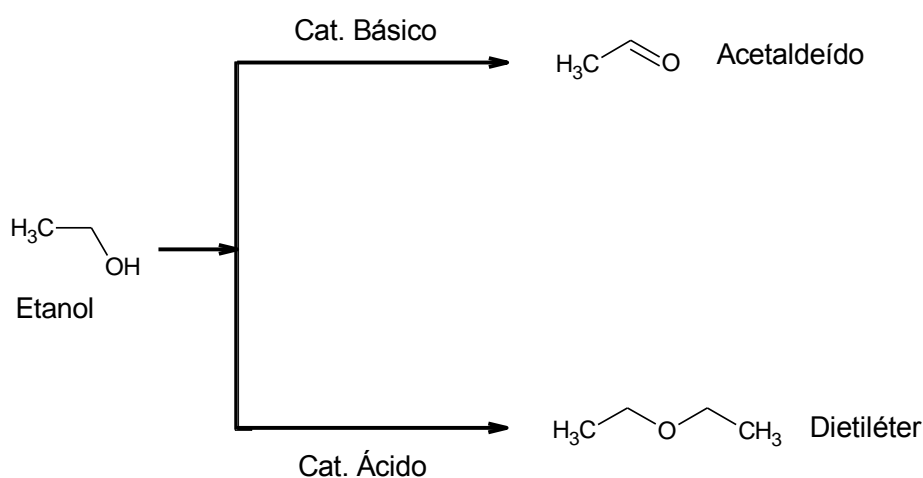


Figura 5 – Representação genérica da reacção de teste sob acção de catalisador ácido e básico.

Na prática, a conversão de etanol e a selectividade para um destes produtos permite avaliar a natureza química da superfície do catalisador. É de salientar que o produto final desta reacção consiste na mistura destes dois principais compostos, uma vez que o catalisador apresenta centros ácidos e básicos. Pretende-se que o catalisador tenha o maior número de centros activos básicos, sendo selectivos para o acetaldeído.

Podem também formar-se outros compostos, sendo também indicadores da natureza ácida ou básica superficial catalítica. A presença de catálise ácida favorece a formação de etileno, etano e dióxido de carbono (este último resultante da dessorção de grupos funcionais da superfície de catalisador, associados à acidez do mesmo (25)). Os centros básicos favorecem a formação de metano e monóxido de carbono (este último resultante da dessorção de grupos funcionais de carácter básico (23)). Esquemáticamente, apresentam-se os mecanismos de formação dos vários compostos (Figuras 6-8).

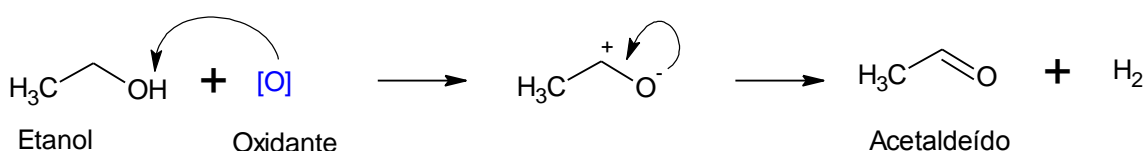


Figura 6 – Mecanismo Reaccional para o Acetaldeído (26).

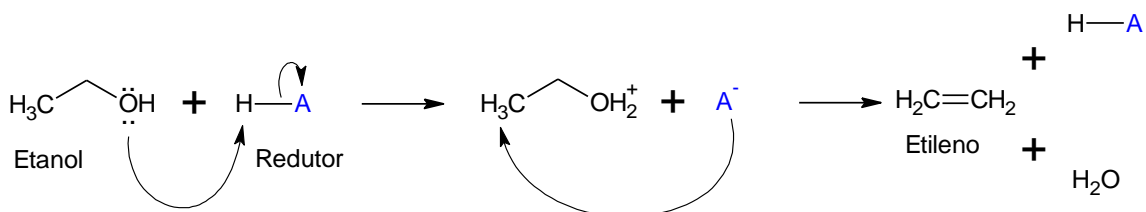


Figura 7 – Mecanismo Reaccional para o Etileno (26).

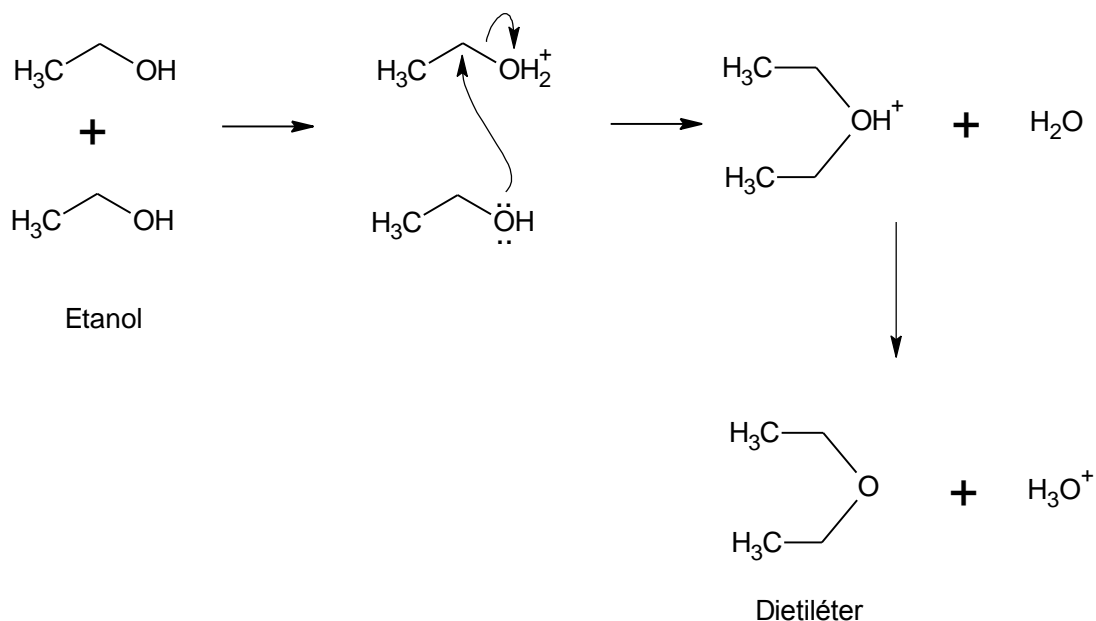
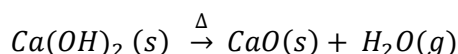


Figura 8 – Mecanismo Reaccional para o Dietiléter (24).

De facto, estes compostos foram detectados por espectroscopia de massa no presente trabalho de investigação, sugerindo a presença de centros ácidos e básicos na superfície dos catalisadores.

2.2 Termogravimetria

A utilização desta técnica na caracterização em catalisadores é usual, porém, no presente trabalho, a Termogravimetria foi aplicada na análise da decomposição térmica do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a óxido de cálcio (CaO), expresso pela reação química abaixo.



O resultado desta análise permite o conhecimento da temperatura, a qual se forma o mesmo óxido, sendo importante para o procedimento experimental de preparação de um dos catalisadores (ver “Metodologia Experimental: 2ºMétodo”).

A Termogravimetria (TG) representa uma das técnicas complementares de caracterização de materiais mais importantes associadas à análise térmica. Em particular, esta técnica está relacionada com a medição da variação de massa de um dado material, em função do tempo ou temperatura.

Com efeito, os resultados da termogravimetria, são úteis para o estudo da composição dos materiais, bem como permite a previsão da estabilidade e resistência térmica dos mesmos, para gamas de temperatura que podem chegar até aos 1000°C. Acrescenta-se que nesta técnica, é usual representar conjuntamente a Termogravimetria Derivada (DTG) (Figura 9) que consiste,

basicamente, na representação da 1ª derivada da curva associada à TG, isto é, traduz a velocidade a que ocorre variação de massa do material ao longo do tempo, para uma dada temperatura (27).

É de realçar que a curva DTG apenas expressa, de forma diferente, dá a mesma informação fornecida pela curva TG. A utilidade da primeira é de proporcionar maior facilidade de visualização sobre o processo de perda de massa, nomeadamente mostra a temperatura a qual ocorre a libertação de um dado composto volátil (Temperatura de Pico, T_{pico}), resultante da decomposição térmica da amostra (28).

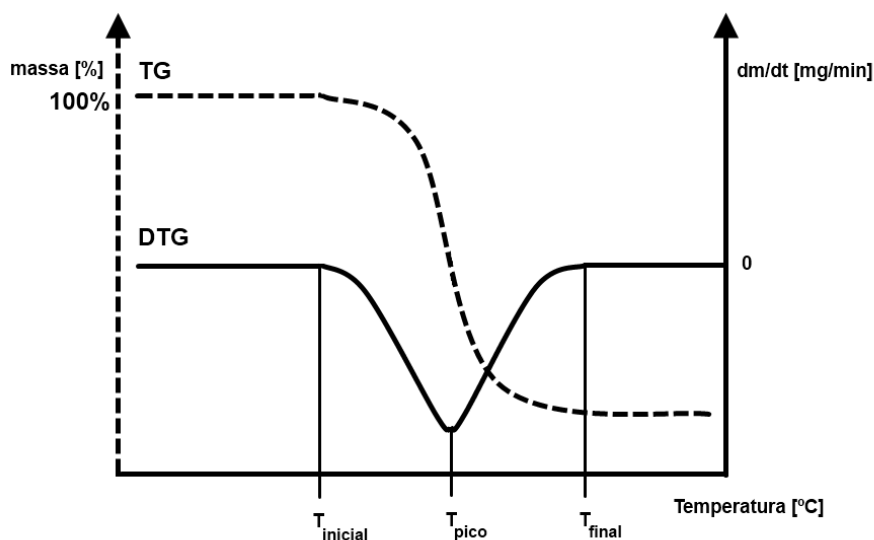


Figura 9 – Representação gráfica da curva TG e correspondente DTG.

Esta técnica de análise térmica foi realizada numa termobalança de marca CI ELECTRONICS LTD™ e o forno de marca SEVERN FURNACES™ e modelo TF 38-3-IZ (Figura 10). A amostra foi colocada num cadinho de porcelana. A variação de peso foi monitorizada durante o ciclo térmico de aquecimento e arrefecimento. O caudal de ar usado foi de 150 cm³/min e a velocidade de aquecimento de 10°C/min.

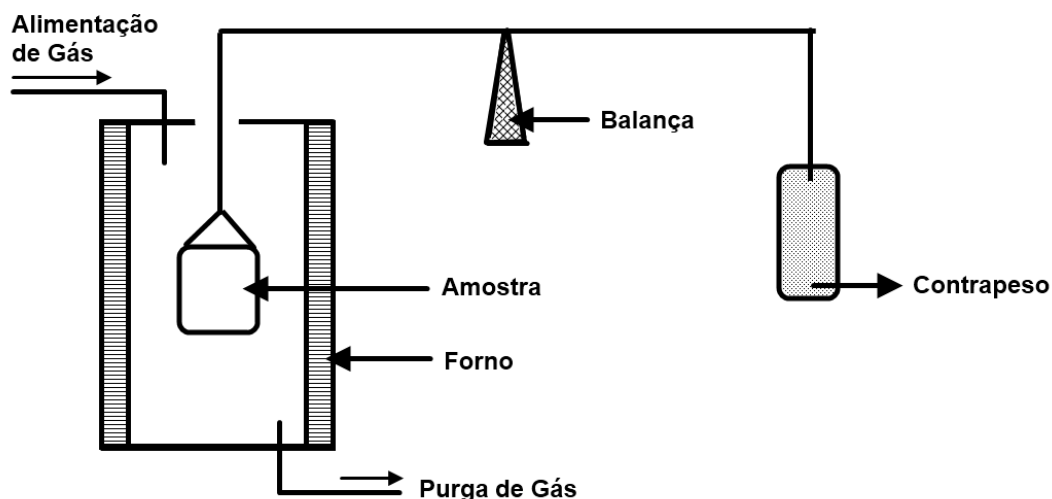


Figura 10 – Representação esquemática de uma montagem de equipamento de análise térmica (TG).

Uma vez terminada a análise térmica e obtida a representação gráfica de termogravimetria, é importante ter-se a noção que a perda de massa da amostra se deve às transformações físicas e químicas ocorrentes (i.e desidratação, dessorção, oxidação, redução) (27).

No entanto, a interacção da amostra com a atmosfera a que é sujeita no interior do forno, pode provocar no aumento de massa, mesmo que por breves instantes. Tal facto explica-se, por exemplo, devido à adsorção de humidade ou até oxigénio presentes no gás de alimentação na superfície da amostra (27).

3. Metodologia Experimental

A parte experimental assenta numa metodologia composta por três procedimentos laboratoriais, cuja descrição se encontra esquematicamente na Figura 11. Cada procedimento permite obter um carvão activado com propriedades básicas.

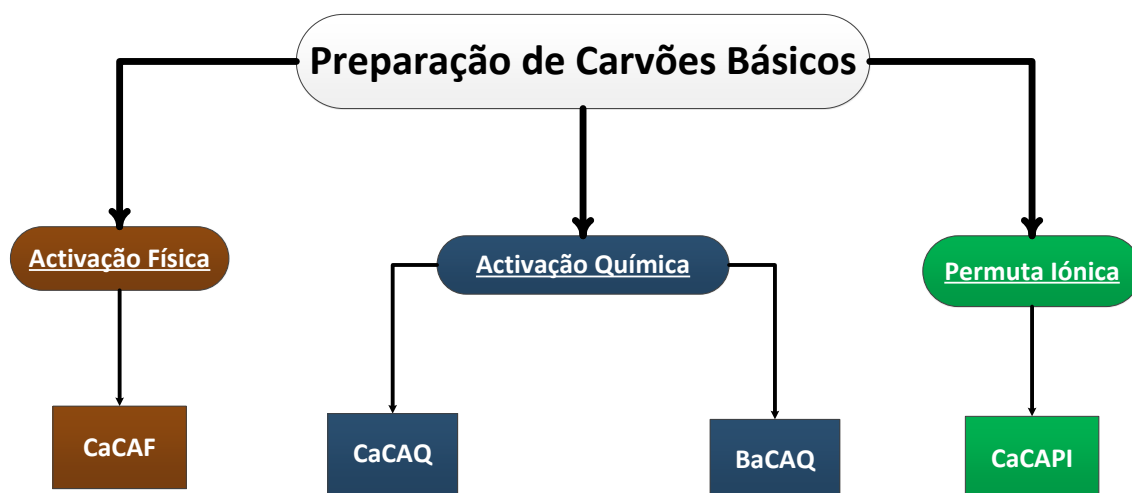


Figura 11 – Esquema Geral da preparação de Carvões Activados Básicos realizada.

- Procedeu-se à preparação de carvão activado fisicamente, CAF800. Este foi impregnado com acetato de cálcio, de modo a obter-se um catalisador de cálcio suportado no mesmo carvão, CaCAF.
- Preparou-se um catalisador de cálcio suportado em carbono; porém, o suporte foi activado quimicamente, CaCAQ, através da mistura do carbonizado do precursor, C500, com óxido de cálcio dissolvido em água, numa razão mássica óxido de cálcio:C500 de 1:1.
- A amostra BaCAQ foi preparada também por activação química de acordo com o procedimento descrito para o carvão CaCAQ, com a diferença de se ter aplicado, neste caso, hidróxido de bário.
- Preparou-se um carvão de cálcio suportado em carvão, CaCAPI, por intermédio de permuta iónica entre os catiões de cálcio, presentes numa solução de cloreto de cálcio, e os catiões de fósforo, resultantes da activação química do precursor com ácido fosfórico, com uma razão de impregnação mássica, respectivamente, de 1:3 (HA3500).

3.1 Métodos de Preparação dos Catalisadores

1º Método

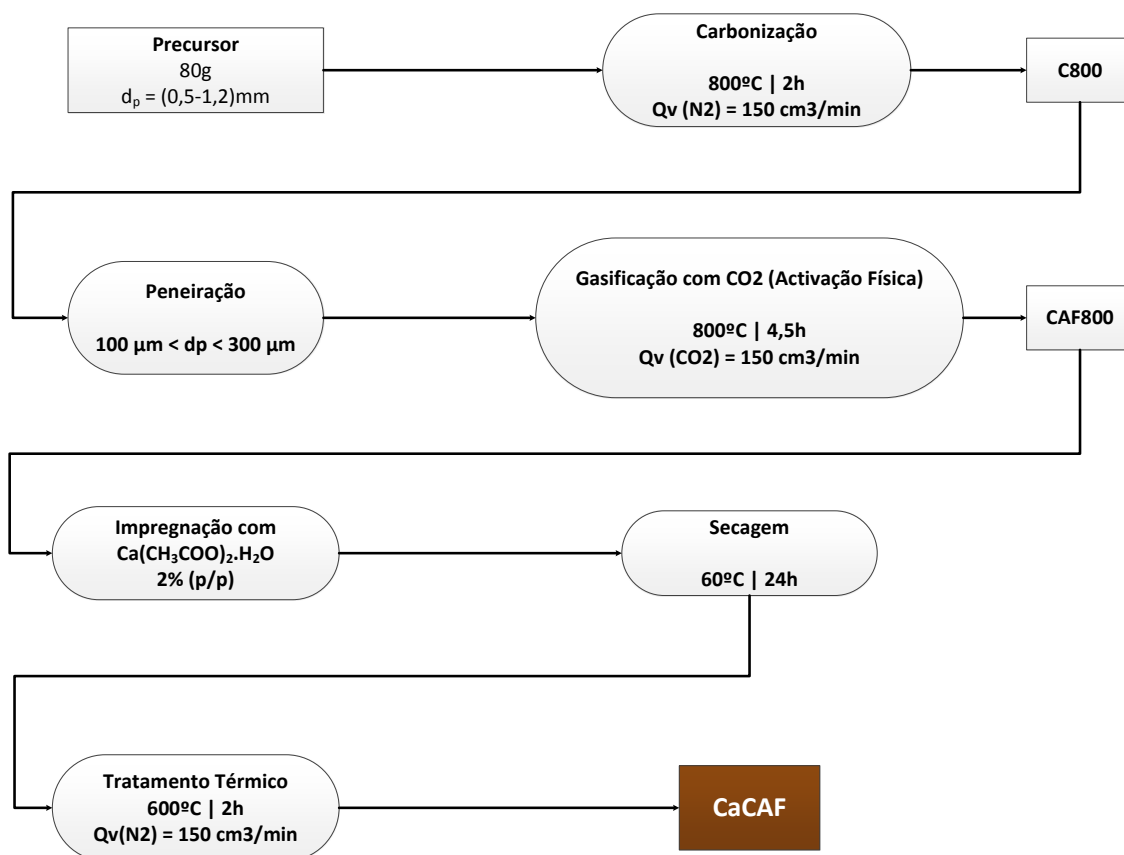


Figura 12 – Esquema relativo ao procedimento da preparação de CaCAF (1º método).

O primeiro método de preparação de carvão activado básico encontra-se ilustrado Figura 12.

Pesaram-se 80g de caroços de azeitona (precursor) - moídos, limpos e submetidos a um processo de secagem durante 24h, a 100°C, numa estufa. O diâmetro médio de partícula variou entre 0,5 e 1,2mm, tendo-se efectuado uma divisão em quatro séries de 20g (porém, só três dessas foram gaseificadas com sucesso).

Cada série foi, então, colocada num cadinho e o processo de carbonização foi realizado num forno tubular laboratorial (CARBOLITE FURNACES™ CTF 12/75) em atmosfera inerte de azoto. As condições operacionais, foram optimizadas anteriormente por trabalhos de investigação anteriores. A carbonização realizou-se a 800°C em atmosfera inerte (N₂, Q_v=150cm³/min) durante 2h, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. De seguida descreveram-se todas as etapas do processo de carbonização (Figura 13).

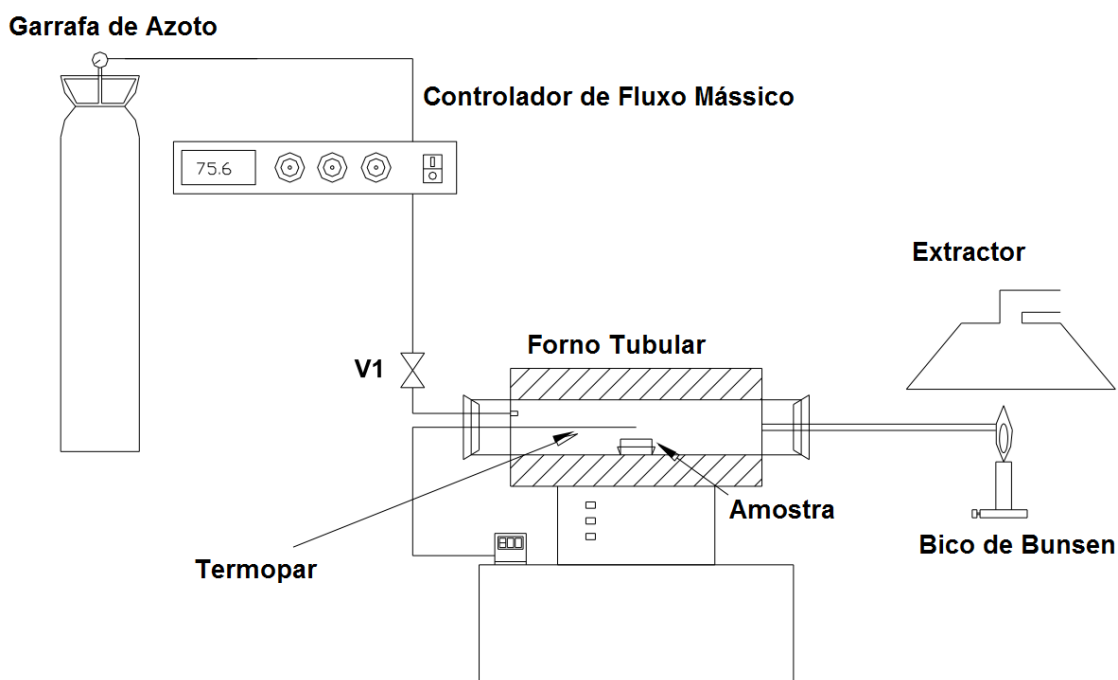


Figura 13 – Montagem para tratamento térmico de amostras.

Descrição do processo de Carbonização:

1. Colocou-se a amostra no cadinho no centro do forno tubular (zona isotérmica), onde se localiza o termopar que permitiu registar a temperatura desejada com o auxílio de uma vara de metal.
2. Fechou-se cuidadosamente a rosca metálica do forno, no qual se colocou a amostra. Conectou-se o tubo de escape ao resto da instalação que dirigia os gases de escape para um exaustor.
3. Depois de fechado todo o circuito, abriu-se a válvula de alimentação de azoto ao sistema. Verificou-se, com uma escova envolta em espuma de sabão, a possível existência de fugas de azoto no circuito. Adicionalmente, comprovou-se se a saída de gases, que esteve dirigida para o exaustor, tenha o caudal de azoto desejado.
4. Uma vez verificado o caudal de azoto, aguardou-se 30min, garantindo atmosfera inerte e evitando a presença de vestígios de ar, o que impediu que o oxigénio reagisse com a matéria orgânica.
5. Seguidamente, ligou-se o forno e programou-se para a temperatura de 800°C. Uma vez atingidos os 800°C, procedeu-se ao aquecimento durante 2h a temperatura constante.
6. Após este tratamento, desligou-se o forno e manteve-se aberta a válvula de azoto durante 12h, enquanto o forno arrefecia.

7. Após o período de arrefecimento, retirou-se o carbonizado. Deste modo, fechou-se a válvula de azoto e abriu-se a abertura do forno, retirando o cadinho com a vara de metal.
8. Por fim, pesou-se o cadinho com o carbonizado. Sabendo *a priori* o peso do cadinho vazio, determinou-se a massa de carbonizado. Desta forma, foi possível determinar o rendimento da carbonização.

De seguida, peneirou-se o carbonizado, de forma obter-se um tamanho de partícula compreendido entre 100-300 μ m. Este carbonizado foi colocado num cadinho, de modo a proceder à activação física por CO₂ durante 4,5h, a uma temperatura de 800°C, com um caudal volumétrico de 150 cm³/min. As fases de aquecimento e arrefecimento do equipamento realizaram-se em atmosfera inerte de azoto, com o mesmo caudal, pelo mesmo procedimento descrito anteriormente.

Seguidamente, procedeu-se à impregnação da amostra gaseificada com acetato de cálcio hidratado, com o propósito de introduzir 2% (p/p) de Cálcio, por unidade de massa de carvão. Para tal, efectuou-se uma solução 2M do mesmo reagente e, conhecendo previamente a solubilidade do composto em água e correspondente peso molecular, bem como o volume microporoso determinado pela análise à estrutura porosa do carvão, calculou-se o número de gotas dessa solução necessárias para impregnar o carvão (seco) que permite obter 2%Ca (p/p).

Abaixo segue um exemplo de cálculo para a determinação do número de gotas da solução de agente activante a adicionar numa amostra de carvão, conhecendo à partida o volume microporoso.

Tabela 1 – Exemplo de cálculo para impregnação de uma amostra de carvão com uma solução de acetato de cálcio.

Exemplo - Dados		
Percentagem Mássica de Cálcio	2%	$\text{g}_{\text{Ca}}/\text{g}_{\text{carvão}}$
Peso Molecular		
Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O	176	g/mol
Ca	40	g/mol
Volume Microporoso	0,500	cm ³ /g _{carvão}
Massa de Carvão	1	g _{carvão}
Volume Médio de uma gota	50	μ L
Solubilidade de Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O	34,7	g/100ml de água

Massa Necessária de Acetato de Cálcio

$$\begin{aligned} &= 0,02 \frac{g_{\text{cálcio}}}{g_{\text{carvão}}} \times \frac{176 \frac{g_{\text{acetato de cálcio}}}{\text{mol}}}{40 \frac{g_{\text{cálcio}}}{\text{mol}}} \times \frac{1}{0,50 \frac{\text{cm}^3}{g_{\text{carvão}}}} \\ &= 0,18 \frac{g_{\text{acetato de cálcio}}}{\text{cm}^3} \\ \therefore 0,18 \frac{g_{\text{acetato de cálcio}}}{\text{cm}^3} \times 0,5 \frac{\text{cm}^3}{g_{\text{carvão}}} \times 1 g_{\text{carvão}} &= 0,08 g_{\text{acetato de cálcio}} \end{aligned}$$

Sendo o volume poroso igual a $0,50 \text{ cm}^3/g_{\text{carvão}}$, será necessário adicionar 10 gotas da solução de acetato de cálcio.

$$\text{Número de Gotas a adicionar} = \frac{0,5 \frac{\text{cm}^3}{g_{\text{carvão}}} \times 1 g_{\text{carvão}}}{50 \times 10^{-3} \text{cm}^3} = 10 \text{ gotas}$$

Colocou-se o carvão seco num balão redondo, adicionou-se, gota a gota, a solução de acetato de cálcio. Por cada gota adicionada, fechou-se a tampa do balão redondo, de modo a evitar a entrada de humidade do ar, agitando energeticamente de modo distribuir homogeneamente a solução pela rede porosa do carvão. Uma vez adicionadas todas as gotas, verificou-se que o carvão se encontrava saturado, pois este começou a pegar-se às paredes no interior do balão. A amostra foi depois seca a 60°C durante 24h. De modo a obter-se a fase activa do catalisador, efectuou-se um tratamento térmico a uma temperatura de 600°C e em atmosfera inerte durante 2horas, com um caudal volumétrico de azoto de $150\text{cm}^3/\text{min}$.

2º Método

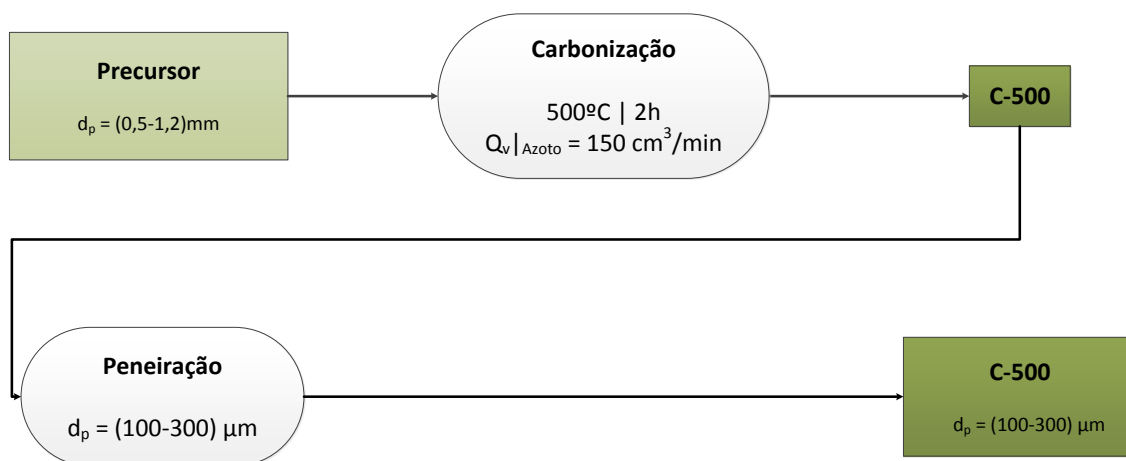


Figura 14 – Representação esquemática das etapas de Carbonização do Precursor e Peneiração do Carbonizado (2º método).

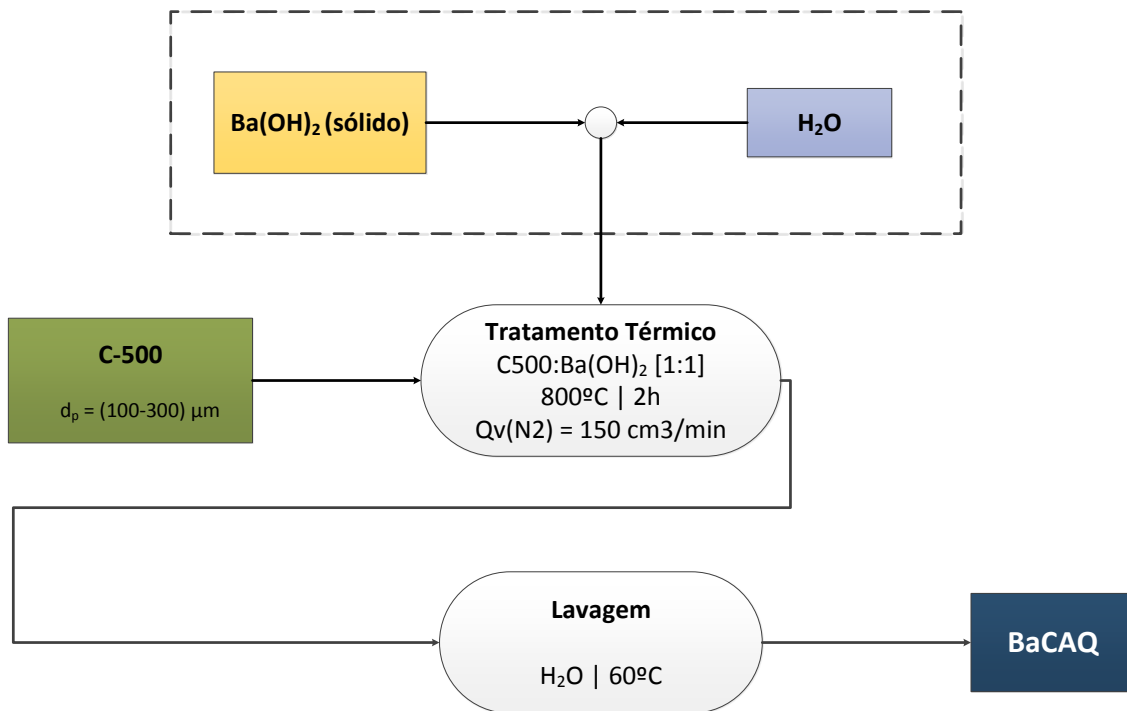


Figura 15 – Fase Final da preparação da amostra BaCAQ (2º método).

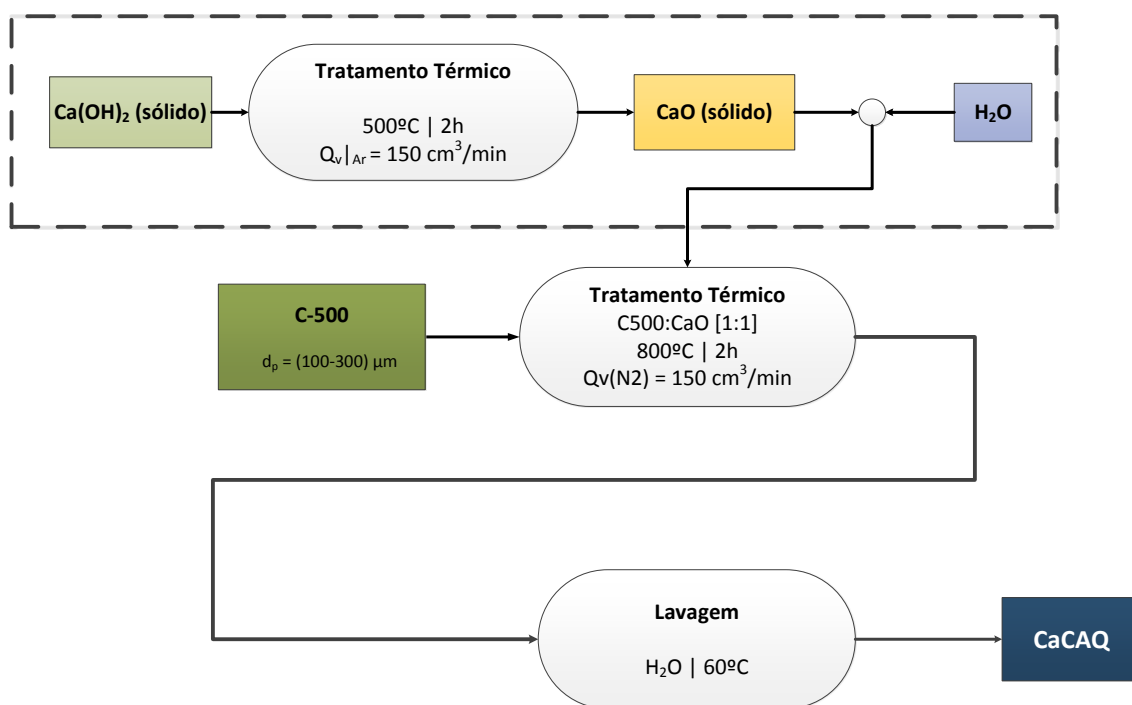


Figura 16 – Fase Final da preparação da amostra CaCAQ (2º método).

A preparação de carvão activado básico realizou-se de acordo com a metodologia representada nas Figuras 14-16.

1. Pesaram-se 40g de precursor e procedeu-se à carbonização de duas séries de 20g cada, num forno tubular a temperatura constante de 500°C durante 2h em atmosfera inerte de

azoto, com um caudal volumétrico de 150 cm³/min e velocidade de aquecimento de 10°C/min.

2. O carbonizado resultante, C500, dividiu-se em 2 porções iguais.
3. Para a preparação do carvão BaCAQ, primeiramente, dissolveu-se hidróxido de bário octahidratado (Ba(OH)₂.8H₂O, ≈95%, Aldrich) com um pouco de água destilada, de modo a permitir a formação de uma emulsão pastosa, sendo esta posteriormente misturada com o carbonizado C500, com uma razão mássica de impregnação de 1:1 (Hidróxido de Bário:C500). Esta amostra foi seguidamente aquecida num forno tubular, no qual ocorreu a activação química do carvão, a uma temperatura de 800°C, durante 2h, em atmosfera inerte de azoto a um caudal de alimentação ao dispositivo de 150 cm³/min, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.
4. No entanto, a preparação da amostra CaCAQ diferiu da anterior, pelo facto de ser realizado um tratamento térmico do hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂, ≥95% Sigma-Aldrich), de forma a obter-se, por decomposição térmica, o óxido de cálcio. Aqueceu-se hidróxido de cálcio a uma temperatura de 500°C, durante 2 horas, num forno tubular alimentado por um caudal constante de ar de 150 cm³/min e uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. O óxido de cálcio, sendo mais solúvel em água, facilitou a preparação da emulsão, que foi misturada com o carbonizado no cadinho, sendo a razão de impregnação CaO:C500 de 1:1. A amostra foi posteriormente activada quimicamente em atmosfera inerte, de acordo com o procedimento referido anteriormente (Figura 16).

3º Método

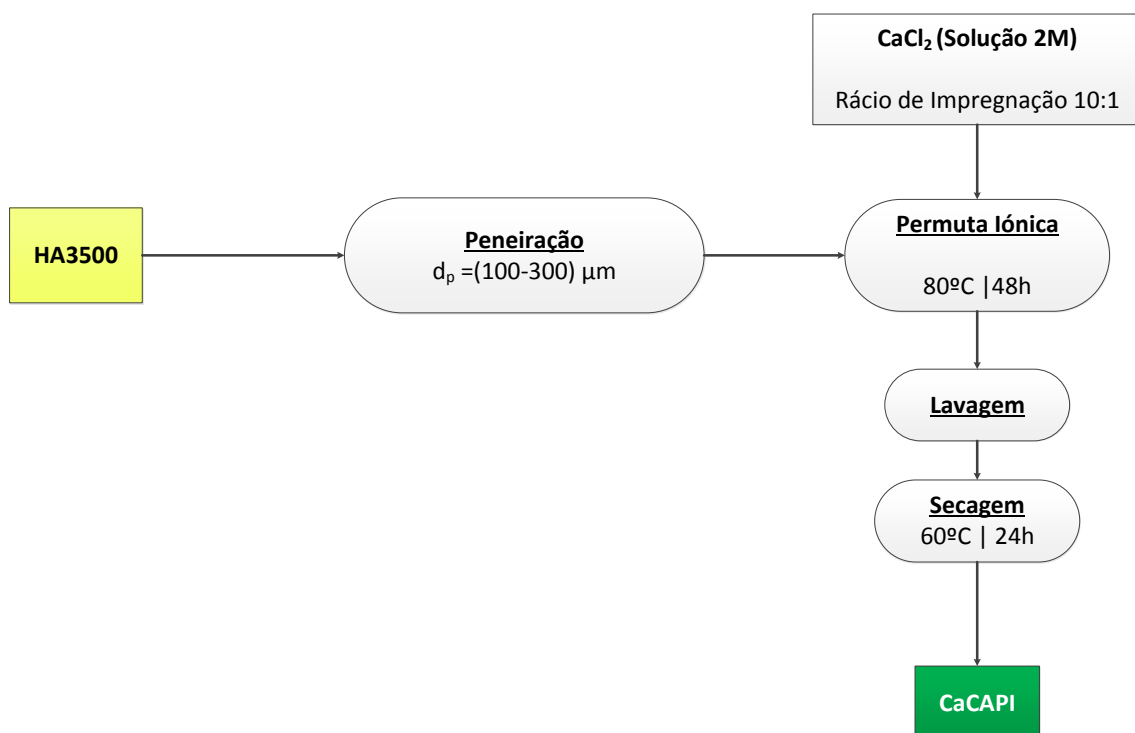


Figura 17 - Esquema relativo ao procedimento da preparação de CaCAPI (3º método).

Para a preparação da amostra de carvão activado básico, segundo o procedimento do 3º método ilustrado na Figura 17, realizaram-se os seguintes passos experimentais:

1. Colocou-se o precursor num cadinho.
2. Pipetaram-se 23,1 ml de uma solução de ácido fosfórico (85% p/p diluído em água, Aldrich) e distribuiu-se o líquido no cadinho, de modo a impregnar toda a amostra com uma razão mássica de 1:3 (ácido:precursor).
3. Após 30 minutos, de modo a promover a impregnação do ácido na amostra, secou-se o cadinho numa estufa a 60°C durante 24 horas.
4. Depois do passo de secagem, iniciou-se o processo de carbonização, análogo ao procedimento descrito para o Carvão C500. Salienta-se que, devido à presença de H_3PO_4 no processo de carbonização, foi necessário que na extremidade da tubagem de saída do forno existisse um Bico de *Bunsen* para queimar a fracção gasosa de ácido fosfórico que tem propriedades tóxicas. Deste modo, obteve-se o catalisador ácido HA3500.
5. Preparam-se 100 ml de uma solução 2M de Cloreto de Cálcio, aquecendo-se a 80°C com agitação constante 20ml desta solução, de modo que a razão mássica solução:HA3500 fosse de 10:1. Seguidamente adicionaram-se à solução o carvão, ficando em agitação durante 48h.
6. Iniciou-se a etapa de lavagem a vácuo da amostra com água destilada para retirar todos os aniões clorados.
7. Secar a amostra a 60°C durante 24horas.

NOTA: Os passos 5-7 deste procedimento experimental efectuaram-se com base na metodologia preparação de catalisadores por permuta iónica realizada pelo grupo de investigação de Martín-Aranda, publicada no artigo *N-alkylation of imidazole by alkaline carbons*, 2003, Departamento de Química Inorgânica y Química Técnica, Universidad Nacional de Educación a Distancia (Madrid, Espanha) (29).

3.2 Caracterização de Catalisadores

Após a preparação das amostras, estas foram caracterizadas. Neste trabalho de investigação usaram-se as seguintes análises:

- a) Análise Textural: Adsorção de N_2 e CO_2 a temperatura de -196°C e 0°C, respectivamente. Equipamento: Analisador de Fisissorção (Marca: MICROMERITICS™ | Modelo: ASAP2020). As amostras foram desgaseificadas a 300°C durante 24h.

b) Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X: Espectrómetro XPS (Marca: PHYSICAL ELECTRONICS™ | Modelo: 5700C)

c) Reacção-Modelo (Decomposição do Etanol)

A reacção executou-se de acordo com a montagem exibida na Figura 18.

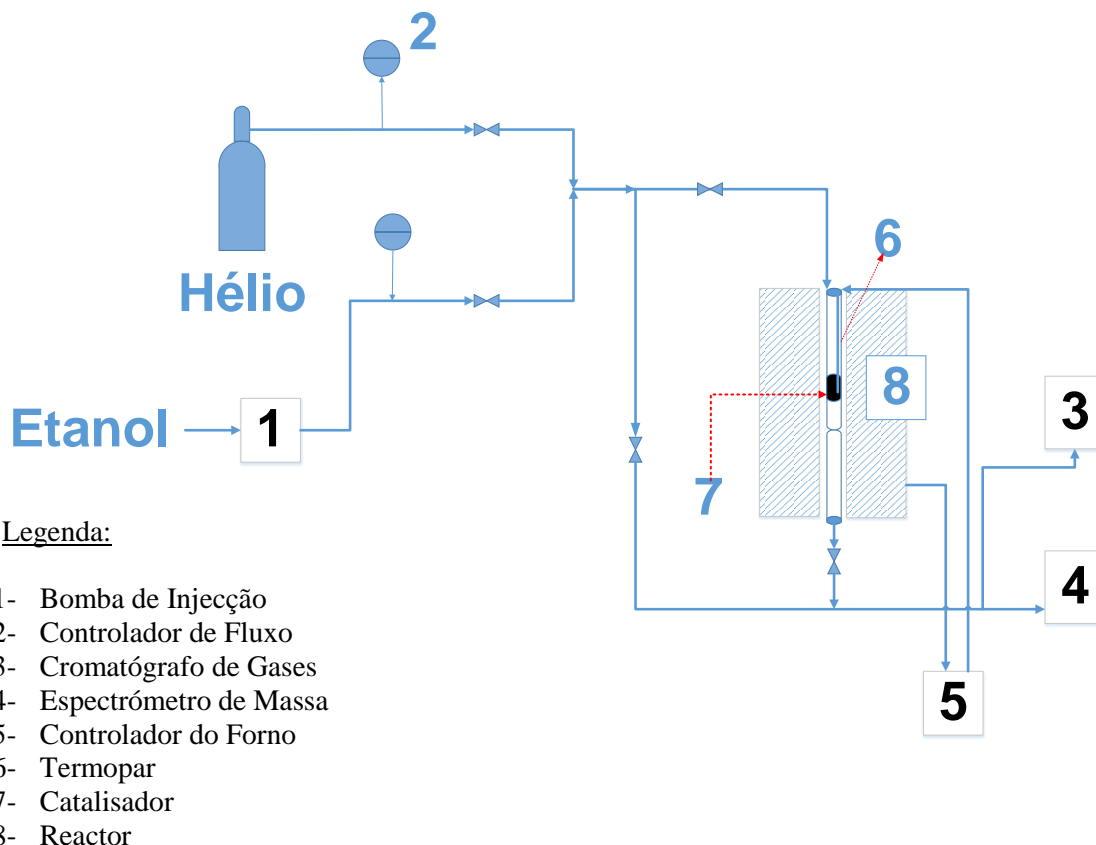


Figura 18 – Esquema de Montagem para a Reacção-Teste.

NOTA:

- Bomba de Injecção (Marca: COLE-PARMER™ | Modelo 74900-00-05 Syringe Pump)
- Controlador de Fluxo (Marca: GOOSEN™ | Modelo: 5878)
- Cromatógrafo de Gases (Marca: AGILENT™ | Modelo: 490 micro-GC)
- Espectrómetro de Massa (Marca: Pfeiffer Vacuum™ | Modelo: OmniStar)

Como é possível observar no esquema de montagem, o equipamento estava equipado com uma derivação de *bypass*, de modo a desviar a entrada da alimentação ao reactor directamente para o espectrómetro de massa. Desta forma, assim que se verificasse que os valores medidos pelo espectrómetro de massa para reagentes estivessem estabilizados ao longo do tempo, iniciou-se a reacção.

Introduziu-se o reactor de vidro com a amostra de catalisador. Testou-se o *bypass*, verificando se o fluxo de hélio era constante pela derivação. Procedeu-se de mesma forma mas no reactor, fechando o *bypass* e abrindo a válvula de alimentação (por cima) ao reactor. Seguidamente, aqueceu-se o forno tubular que envolvia o reactor a uma temperatura de 120°C, para garantir a desumidificação completa do sistema reaccional.

Para o estudo reaccional, empregaram-se como condições operatórias 150mg de catalisador (tamanho de partícula 100-300µm), um caudal constante de hélio de 106ml/min. Relativamente ao reactor, definiram-se as condições operatórias de rácio massa de catalisador/caudal molar de reagente (0,100g.s/µmol) e uma pressão de entrada de etanol de 0,02atm e uma gama de temperatura de 350-500°C, com aquecimento de 10°C/min. Salienta-se que realizaram-se ensaios a intervalos de 50°C, após a estabilização da concentração à saída do reactor dos vários produtos e, tendo sido alcançado o estado estacionário, ao fim de 30min determinou-se a conversão e selectividade médias para uma dada temperatura. As medições das concentrações de produtos à saída do reactor foram registadas em intervalos de 3 minutos.

A conversão de etanol e selectividade para os produtos foram calculados usando as seguintes expressões, respectivamente:

$$\text{Conversão Média Etanol} = \text{Média} \left\{ \frac{C_{EtOH,i} - C_{EtOH,i+1}}{C_{EtOH,i}} \right\} \quad \text{Equação 12}$$

Os símbolos $C_{EtOH,i}$ e $C_{EtOH,i+1}$ são, respectivamente, as concentrações de etanol registadas nos instantes i e $i+1$, ou seja, entre uma medição e a seguinte (a conversão média obteve-se realizando a média dos valores gerados por este algoritmo ao longo do tempo total da reacção).

$$\text{Selectividade Média do Produto } j = \text{Média} \left\{ \frac{NC_{produto}}{NTC} \times C_{produto,i} \right\} \quad \text{Equação 13}$$

Os símbolos $NC_{produto}$, NTC e $C_{produto,i}$ são, respectivamente, o número de átomos de carbono (valor fixo) da molécula de produto, o número total de átomos de carbono existente no instante i e a concentração (em ppm) medida pelo cromatógrafo no mesmo instante (a selectividade média obteve-se realizando a média dos valores gerados por este algoritmo ao longo do tempo total da reacção).

4. Resultados e Discussão

4.1 Rendimentos de Carbonização e Tratamentos Térmicos

A preparação dos catalisadores, como se encontra exposto no capítulo anterior, envolveu como primeira etapa da carbonização do precursor a 500 e 800°C.

Na Tabela 2, mostram-se os rendimentos de carbonização obtidos.

Tabela 2 – Rendimentos de Carbonização (amostras C500 e C800).

Amostra	T _{carbonização}	Tempo de Carbonização	Rendimento
C500	500°C	2h	32,2%
C800	800°C	2h	28,3%

NOTA: Entende-se por rendimento de carbonização a razão entre a massa de carbonizado e a massa inicial de precursor.

$$\text{Rendimento de Carbonização} = \frac{\text{massa de carbonizado}}{\text{massa de precursor}} \quad \text{Equação 14}$$

Verifica-se que o rendimento de carbonização diminui com a temperatura de carbonização utilizada.

Depois da carbonização, fizeram-se os seguintes tratamentos térmicos:

- Gasificação com CO₂ da amostra C800 (activação física)
- Tratamento térmico para impregnação na amostra CaCAF,
- Activação química com óxido de cálcio e hidróxido de bário da amostra C500
- Activação química directa do precursor com ácido fosfórico para a obtenção do catalisador HA3500.

Na Tabela 3 apresentam-se os respectivos rendimentos de tratamento térmico.

Tabela 3 – Rendimentos de Tratamentos Térmicos realizados.

Amostra	Tratamento Térmico	Temperatura	Tempo	Rendimento
CAF800	Gasificação com CO ₂	800°C	4,5h	45,8%
CaCAF	Impregnação	600°C	2h	71,1%
CaCAQ	Activação Química	800°C	2h	35,0%
BaCAQ	Activação Química	800°C	2h	38,8%
HA3500	Activação Química	500°C	2h	57,0%

Verificou-se que as temperaturas mais elevadas conduziram a valores de rendimento inferiores. Nomeadamente, para as amostras CaCAQ e BaCAQ, apesar dos agentes de activação empregues terem sido diferentes, obtiveram-se rendimentos muito semelhantes. A utilização das mesmas condições operatórias para o tratamento térmico não alterou significativamente os rendimentos.

Após as etapas de peneiração (tamanho de partícula entre 100-300 µm) realizadas para os carbonizados C500 e C800 e aplicadas todas as etapas de lavagem, secagem e tratamentos térmicos, onde ocorreu, logicamente, perda de massa face ao total de precursor utilizado em cada método, obtiveram-se os respectivos rendimentos globais, apresentados na Tabela 4. Obtiveram-se valores semelhantes ao das amostras preparadas anteriormente neste grupo de investigação.

Tabela 4 – Rendimentos Globais obtidos.

Amostra	Rendimento Global
CaCAF	17,2%
CaCAQ	14,4%
BaCAQ	16,0%
HA3500	32,7%
CaCAPI	16,6%

4.2 Análise da Estrutura Porosa

Após a preparação dos catalisadores, procedeu-se à análise das propriedades texturais por intermédio de adsorção de N₂ e de CO₂ a -196°C e 0°C, respectivamente. Deste modo, foi possível obter-se as isotérmicas e determinar os respectivos parâmetros texturais.

Na Tabela 4 apresentam-se os valores obtidos para os parâmetros texturais (A_{BET} , A_t , V_t , V_{mes} , V_{DR} e A_{DR}).

Tabela 5 – Tabela Resumo da Análise Textural.

Amostra	Isotérmica de N ₂				Isotérmica de CO ₂	
	$A_{BET}/m^2.g^{-1}$	$A_t/m^2.g^{-1}$	$V_t/cm^3.g^{-1}$	$V_{mes}/cm^3.g^{-1}$	$V_{DR}/cm^3.g^{-1}$	$A_{DR}/m^2.g^{-1}$
C500	5	2	0,001	0,007	0	0
CaCAQ	465	44	0,210	0,017	0,230	560
BaCAQ	105	2	0,057	0,001	0,120	300
CAF800	1038	67	0,450	0,028	0,390	970
CaCAF	1204	320	0,410	0,140	0,360	890
HA3500	978	810	0,081	1,200	0,150	380
CaCAPI	1139	280	0,440	0,089	0,240	600

Para a amostra C500, obteve-se uma área específica muito baixa, não apresentando qualquer microporosidade na sua estrutura.

Com efeito, as activações químicas efectuadas às amostras C500 a uma temperatura de 800°C deram origem às amostras CaCAQ e BaCAQ, promovendo o aumento significativo da porosidade e, observando-se um aumento das suas áreas específicas. Para ambas as amostras obtiveram-se isotérmicas do tipo I, típica de materiais microporosos, com uma histerese H4 que indica a presença de mesoporos estreitos e em fenda. A amostra BaCAQ tem menor área e menor volume de microporos (adsorção de N₂) mas a adsorção com CO₂ permite detectar a presença de ultramicroporos.

Em relação às amostras CAF800 e CaCAF (ver Anexo), ambas as amostras têm os valores mais elevados de área específica (1038 e 1204 m²/g, respectivamente), sendo as isotérmicas de adsorção de N₂ do tipo I, característica de sólidos microporosos. Tal como as amostras CaCAQ e BaCAQ, observa-se histerese H4, sendo o volume de mesoporos superior para a amostra CaCAF. A área de microporos é superior na amostra CaCAF em comparação com CaCAQ e BaCAQ, uma vez que a gasificação com CO₂ favorece a microporosidade.

Por fim, para as amostras HA3500 e CaCAPI, preparadas pelo 3º Método, apresentam as suas isotérmicas em anexo (Figuras 27 e 28).

As amostras HA3500 e CaCAPI apresentam isotérmicas do tipo IV e I+IV respectivamente. A amostra HA3500 apresenta um volume de mesoporos elevado, assim como a adsorção de CO₂ revela a presença de ultramicroporos.

A amostra CaCAPI tem o maior volume de microporos e ultramicroporos e apresenta uma diminuição da mesoporosidade. Estes resultados sugerem que durante o processo de permuta com cálcio realizado a 80°C durante 48h, favoreceu a difusão do ácido fosfórico ainda retido nos poros a solução desobstruindo-os. A diminuição da mesoporosidade sugere a migração do cálcio para interior destes poros.

Alguns resultados obtidos da análise textural para as amostras CaCAQ e BaCAQ podem ser comparados com as amostras preparadas em trabalhos anteriores, como se encontra representado na Tabela 5. As amostras CaAC-900 e BaAC-700 (30) foram preparadas pelo mesmo grupo de investigação onde se realizou este trabalho.

A preparação das amostras CaAC-900 e BaAC-700 foi semelhante, uma vez que provém do mesmo precursor. Este foi carbonizado a 500°C (C500), usando o mesmo tamanho de partícula. Esta amostra foi activada quimicamente em atmosfera inerte com um caudal volumétrico de 150cm³/min e com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min durante 2h.

Tabela 6 – Comparação de resultados de propriedades texturais das amostras CaCAQ e BaCAQ com as amostras CaAC-900 e BaAC-700.

Amostra	Razão de Impregnação	Agente de Activação	Temperatura de Activação	A _{BET} /m ² .g ⁻¹	A _v /m ² .g ⁻¹	V _v /cm ³ .g ⁻¹
CaCAQ	1	CaO	800	465	44	0,21
CaAC-900	3	Ca(OH) ₂	900	338	24	0,150
BaCAQ	1	Ba(OH) ₂	800	105	2	0,057
BaAC-700	3	Ba(OH) ₂	700	68	5	0,029

Comparando as propriedades texturais das amostras CaCAQ e CaCA-900, observou-se que o uso de uma menor razão de impregnação e temperatura de activação, sendo o agente activante óxido de cálcio, permitiu obter um carvão com maior área específica e volume microporoso.

Comparando as propriedades texturais das amostras BaCAQ e BaAC-700, observou-se que o uso de uma menor razão de impregnação de agente activante e maior temperatura de activação, promoveu uma maior área específica e volume microporoso.

4.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X (XPS)

A técnica de Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios-X permitiu determinar e identificar os grupos funcionais de superfície das amostras preparadas. Através do espectro detectam-se elementos presentes, usando o software *Multipack V8.2*, o qual permitiu calcular as contribuições atómicas da amostra à superfície. Com efeito, convertendo as mesmas fracções atómicas equivalentemente para fracções mássicas. A Tabela 5 apresenta a composição química elementar de cada amostra.

Tabela 7 – Composição Química Elementar, em percentagem mássica, das amostras de carbonizado e de catalisadores finais.

Amostra	Percentagem Mássica						
	%C(1s)	%N(1s)	%O(1s)	%P(2p)	%Ca(2p)	%Ba(3d5)	%Cl(2p)
C500	86,4	0,4	13,2				
C800	89,8	0,2	10,0				
CaCAQ	27,9	0,0	51,3	0,2	20,5		
BaCAQ	59,3	0,6	18,5	1,7		20,0	
CaCAF	67,5	0,5	19,6	0,5	11,9		
CaCAPI	87,2	0,4	8,7	3,0	0,7		0,0

Relativamente à composição dos carbonizados C500 e C800, concluiu-se que a fracção mássica de oxigénio diminuiu com a temperatura. Como o precursor foi carbonizado em atmosfera inerte, a origem do oxigénio provem da composição orgânica do precursor.

Para as amostras sujeitas a activação química, CaCAQ e BaCAQ, observou-se um aumento da quantidade de oxigénio na superfície. Usou-se como agente químico hidróxido de cálcio (CaCAQ) que se pensa ter sofrido uma alteração durante o longo período de armazenamento, formando-se carbonato de cálcio devido à presença de CO₂ proveniente do ar. Durante o aquecimento da amostra o carbonato de cálcio decompõe-se e poderá ter originado a formação de mais grupos de oxigénio na superfície. Verifica-se ainda que as amostras preparadas tem uma percentagem mássica de cálcio de bário superior as amostras preparadas por Bedia et al .(28))

Relativamente à quantidade de cálcio presente na amostra CaCAQ e CaCAF, verificou-se uma quantidade superior para a primeira amostra, sendo a amostra CaCAF mais microporosa devido à gaseificação com CO₂ é possível que o cálcio tenha migrado para o interior da estrutura porosa.

Porém, o teor de cálcio é, ainda, elevado na superfície de CaCAF, apesar da amostra se ter preparado por impregnação. Este resultado sugere que o cálcio se encontra sobretudo à superfície.

A quantidade residual de cálcio e a quantidade significativa de fósforo ainda presente na amostra CaCAPI sugere que a permuta iónica não foi eficiente. No entanto, a inexistência de cloro, mostra que a lavagem do carvão para retirar quaisquer aniões cloreto foi bem sucedida.

Esta técnica de caracterização não só permite quantificar os elementos presentes na superfície mas também identificar os grupos funcionais através das energias de ligação características. A Tabela 8 apresenta as energias de ligação correspondentes para os vários tipos de grupos oxigenados para a orbital C1s.

Tabela 8 – Energias de Ligação principais para a orbital C1s.

Ligação Química	Energia de Ligação (eV)
Carboxilo O-C=O	289,0
Carbonilo C=O	287,6
Fenólico C-OH	286,0
Alifático C-C e C-H	284,5

Representando o espectro da orbital C1s para todas as amostras (Figura 19), verificou-se que a ligação alifática é a mais significativa, uma vez tratarem-se de materiais carbonosos. Observa-se também a presença de grupo fenólico mais abundante na amostra C800, provavelmente proveniente da matriz orgânica. Para a amostra CaCAQ observou-se a presença do grupo carboxílico, confirmando o facto de ter havido carbonatação do hidróxido de cálcio.

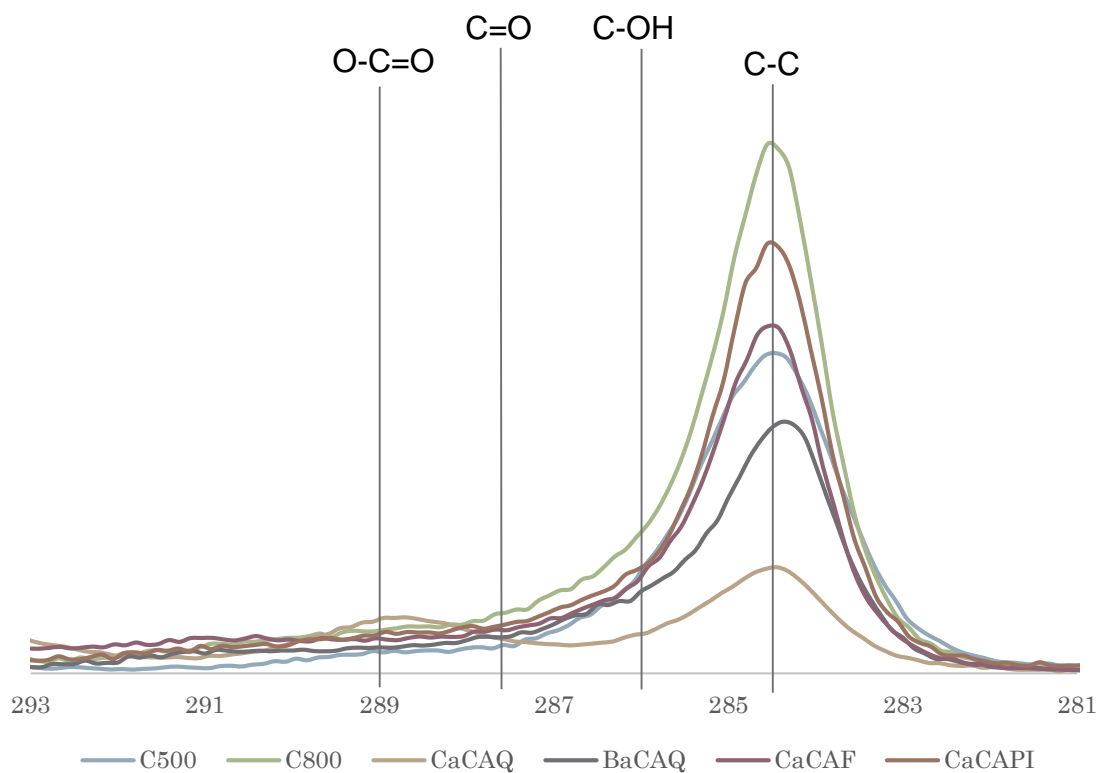


Figura 19 - Espectro de C1s.

Por conseguinte, também o espectro O1s (Figura 20) permite identificar os grupos funcionais com oxigénio (Tabela 9).

Tabela 9 – Ligações Químicas e correspondentes energias de ligação para o espectro O1s.

Ligação Química	Energia de Ligação (eV)
O ₂ e/ou água quimissorvida	534,9
Carboxilo (O-C=O)	533,5
Fenólico (C-OH)	532,4
Carbonilo (C=O)	530,8

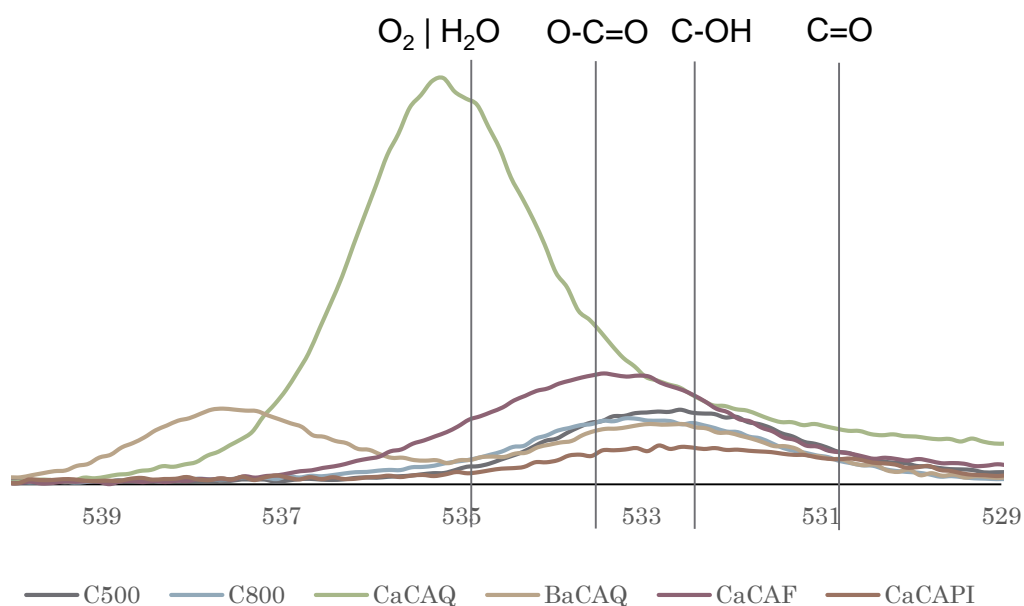


Figura 20 – Espectro de O1s.

Novamente observou-se maior quantidade de oxigênio na superfície da amostra CaCAQ. As restantes amostras têm grupos fenólicos, com exceção da amostra CaCAF que tem mais grupos carboxilo.

Com base na deconvolução da orbital O1s quantificaram-se os grupos funcionais (Tabela 10).

Tabela 10 – Contribuições parciais das ligações químicas para a orbital O1s.

Amostra	Ligação Química			
	Carbonilo	Fenólico	Carboxilo	O ₂ e/ou H ₂ O quimissorvidos
C500	8,2%	54,1%	37,8%	0,0%
C800	2,4%	0,0%	77,1%	20,5%
CaCAQ	0,6%	11,7%	38,0%	49,7%
BaCAQ	14,3%	76,7%	9,0%	0,0%
CaCAF	0,0%	32,2%	36,6%	31,1%
CaCAPI	19,5%	50,4%	30,1%	0,0%

Os grupos de superfície presentes nos carbonizados C500 e C800 alteraram-se significativamente com a temperatura de carbonização. O aumento da temperatura favorece a formação de grupos

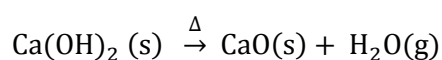
carboxilo, reduzindo os fenólicos e carbonilos. A quantidade de grupos carboxilo é elevada para a amostra CaCAQ. Comparando as amostras CaCAQ e BaCAQ observa-se que a amostra BaCAQ tem mais basicidade pois tem maior percentagem de carbonilos.

A amostra CaCAF tem a menor quantidade de grupos carbonilo. A reacção entre o CO₂ e o carbono da amostra durante a gaseificação, em vez de favorecer a formação de monóxido de carbono adsorvido (carbonilo), favoreceu a criação de fenóis e carboxilo.

A amostra CaCAPI parece ser pouco básica devido à elevada percentagem de grupos carboxilo, fenólico e carbonilo. Os resultados obtidos por esta caracterização mostram que esta técnica não é suficiente para caracterizar a química da superfície. De facto, esta amostra apresenta uma percentagem significativa de grupos ácidos (i.e. ácido carboxílico).

4.4 Termogravimetria (TG)

Preparou-se o óxido de cálcio por decomposição térmica do hidróxido de cálcio. Por termogravimetria (ver Anexo) determinou-se a temperatura de decomposição do hidróxido de cálcio, tendo-se observado que este ocorre a 500°C.



4.5. Determinação da acidez/basicidade

4.5.1 Medições de pH da suspensão

A medição de pH é uma técnica que, de forma simples, permite determinar a natureza ácida ou básica da superfície das amostras preparadas. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 10.

Tabela 11 – Medições de pH da suspensão das amostras realizadas.

Amostra	pH da suspensão
CaCAQ	9,00
BaCAQ	8,76
CaCAF	10,50
HA3500	4,49
CaCAPI	6,20

Estes resultados indicam que a amostra CaCAPI é a mais ácida e que as amostras CaCAF e que BaCAQ e CaCAQ têm propriedades básicas.

Como foi expectável, os valores medidos de pH da suspensão foram semelhantes com os obtidos na titulação antes de se usar borbulhamento de azoto.

4.5.2 Titulações

Esta técnica de caracterização foi realizada para todas as amostras preparadas. Em anexo apresentam-se os gráficos das curvas de pH de equilíbrio entre a solução aquosa, proveniente da suspensão de carvão activado com o titulante, bem como a respectiva primeira derivada. As Tabelas 11 e 12 apresentam os resultados do pH de ponto de carga zero obtido para as diferentes amostras e os pKa dos grupos funcionais

As amostras CaCAQ, BaCAQ e CaCAF têm valores de pH de equivalência mais elevados, o que sugerem serem carvões activados mais básicos, de acordo com os pK_a dos grupos funcionais fenol e hidróxido. A amostra CaCAQ apresenta o maior número de centros activos por metro quadrado. No entanto, a amostra CaCAF apesar de ter maior área específica tem um número de centros activos por nm² com a mesma ordem de grandeza.

Apesar da titulação ser realizada em atmosfera inerte, o CO₂ pode reagir com a água, formando-se ácido carbónico (H₂CO₃), cujo pKa é aproximadamente de 6.

A Titulação da amostra HA3500 mostra que existem três pontos de pH de equivalência, o que está de acordo com as três desprotonações do ácido fosfórico (H₃PO₄). Salienta-se que primeiro ponto de equivalência (pH₁=4,89), sendo o pico mais intenso, sugere que a espécie predominante nesse ponto de equilíbrio é o ião dihidrogenofosfato (31). Por outro lado, o mesmo valor de pH pode sugerir também a presença de ácidos carboxílicos e lactonas adsorvidos na superfície, aumentando o carácter ácido deste catalisador.

A amostra CaCAPI, resultante da permuta iónica da amostra HA3500 com CaCl₂, tem um carácter pouco básico, uma vez que se obteve um único ponto de equivalência (pH_{eq}=7,58). Este valor é semelhante ao pKa da segunda desprotonação do ácido fosfórico.

Tabela 12 – Resultados obtidos nas titulações.

Amostra	Titulante	$A_{BET}/m^2 \cdot g^{-1}$	$mmol_{\text{titulante}} \text{ até } 1^{\circ} \text{ pH}_{\text{eq}}/g_{\text{carvão}}$	pH_{eq}	$mmol_{\text{titulante}}/m^2$
CaCAQ	HCl	466	0,175	9,13 5,97	3,75E-04
BaCAQ	HCl	105	0,005	8,92 5,61	4,76E-05
CaCAF	HCl	1204	0,165	9,26 5,94	1,34E-04
HA3500	NaOH	978	0,450	4,89 6,61 8,41	4,60E-04
CaCAPI	NaOH	1139	0,150	7,58	1,32E-04

Tabela 13 – Valores de pK_a de grupos funcionais.

Grupo Funcional	pK_a
Carboxilo	2,0-4,0
Lactona	4,0-7,0
Fenol	7,0-10,0
Hidróxido	10,3
$H_2PO_4^-$	2,14
HPO_4^-	7,20
PO_4^-	12,32
HCO_3^-	6,35
CO_3^{2-}	10,33

4.5.3 Reacção Teste: Desidratação do Etanol

As quatro amostras preparadas foram usadas na reacção-modelo na decomposição dum álcool. A reacção ocorreu em fase gasosa e usou-se como reagente etanol.

A decomposição do etanol, dependendo da natureza ácida ou básica da superfície do catalisador, promove reacções químicas distintas, obtendo-se diferentes produtos. A decomposição de álcoois pode ocorrer em centros ácidos ou básicos.

- Catalisador Ácido: Desidratação (i.e. olefinas, éteres)
- Catalisador Básico: Desidrogenação (i.e. aldeídos, cetonas)

No caso concreto do etanol, a sua decomposição nos centros ácidos resulta na formação de etileno e dietiléter, enquanto nos centros básicos se produz acetaldeído.

Os restantes compostos identificados foram o etano, metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono. O etano deve-se à hidrogenação do etileno, o metano forma-se por desidratação do acetaldeído, enquanto o monóxido e dióxido de carbono resultam da dessorção dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão, não obstante o monóxido se formar da decomposição do acetaldeído (32).

A dessorção de CO indica a presença de grupos funcionais básicos. A dessorção de CO₂ indica a presença de grupos funcionais ácidos.

Nas Figuras 21-23 seguem os resultados obtidos para a reacção-modelo catalisada pelas amostras preparadas. Nas Tabelas 14-20 apresentam-se as conversões e selectividades obtidas a várias temperaturas para as mesmas amostras.

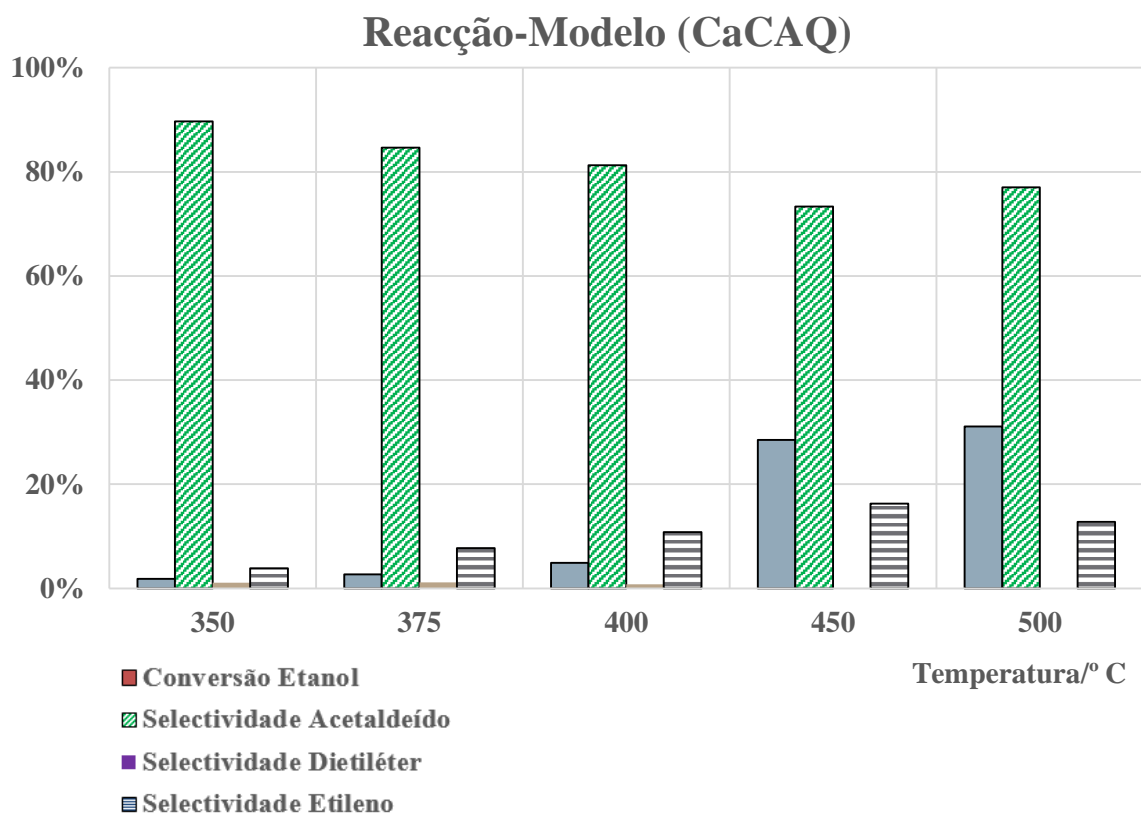


Figura 21 - Performance catalítica de CaCAQ na Decomposição do Etanol.

Tabela 14 – Conversão e Selectividades Médias de CaCAQ registadas na Decomposição do Etanol entre 350-500°C (parte 1).

Temperatura/°C	Conversão	Selectividade			Rendimento
	C₂H₆O	ACC	DEE	C₂H₄	ACC
350	1,8%	89,7%	1,1%	3,9%	1,7%
400	4,9%	81,3%	0,8%	10,8%	4,0%
450	28,5%	73,4%	0,0%	16,3%	20,9%
500	31,1%	77,1%	0,0%	12,7%	<u>23,9%</u>

Tabela 15 - Conversão e Selectividades Médias de CaCAQ registadas na Decomposição do Etanol entre 350-500°C (parte 2).

Temperatura/°C	Conversão	Selectividade			
	C ₂ H ₆ O	C ₂ H ₆	CH ₄	CO ₂	CO
350	1,8%	1,8%	0,0%	2,1%	1,5%
400	4,9%	6,0%	0,0%	0,7%	0,5%
450	28,5%	4,7%	0,0%	3,8%	1,9%
500	31,1%	5,2%	0,0%	5,1%	0,0%

Para a amostra CaCAQ, a selectividade é elevada a 350°C para o acetaldeído, diminuindo com o aumento da temperatura, formando-se etileno (C₂H₄), etano (C₂H₆) e dióxido de carbono (CO₂). A formação de acetaldeído prova a presença de centros básicos nesta amostra. A formação de CO₂ deve-se à decomposição de grupos funcionais.

A decomposição a 300°C em CO₂ pode dever-se à decomposição de ácidos carboxílicos que foram também identificados por XPS. Os grupos ácidos promovem a formação de etileno.

Reacção-Modelo (BaCAQ)

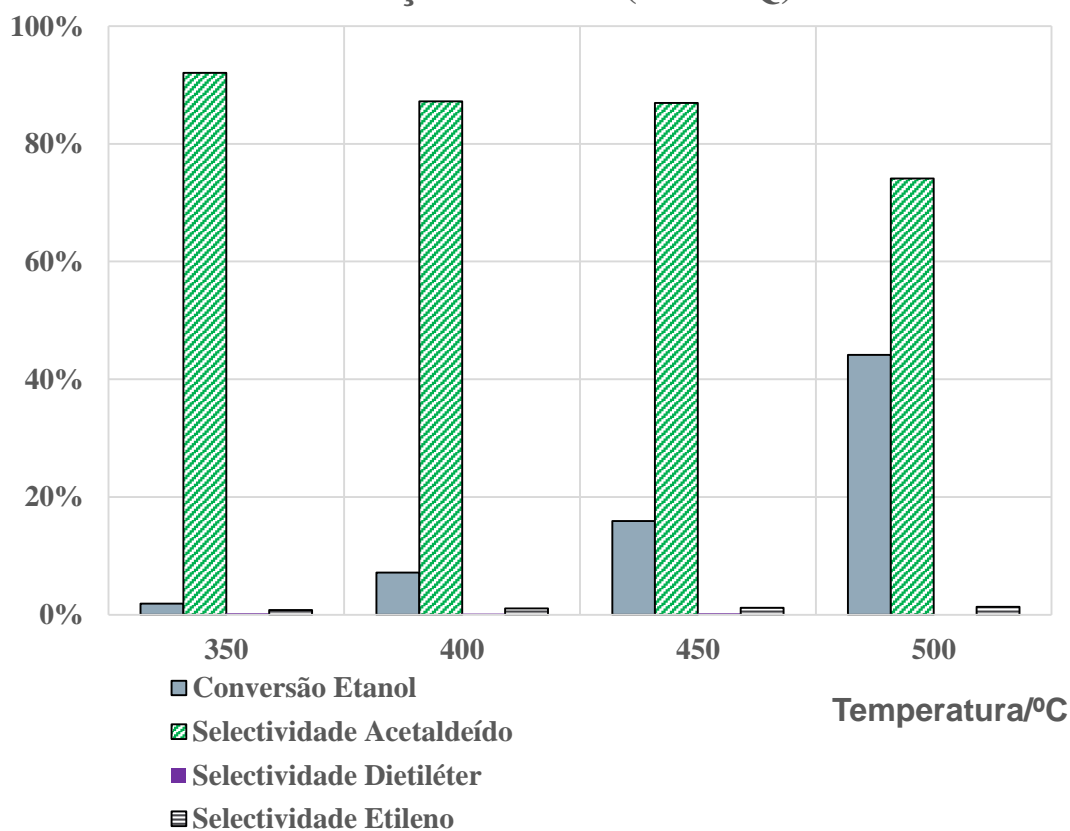


Figura 22 - Performance catalítica de BaCAQ na Decomposição do Etanol.

Tabela 16 – Conversão e Selectividades Médias de BaCAQ registadas na Decomposição do Etanol entre 350-500°C (parte 1).

Temperatura/°C	Conversão	Selectividade			Rendimento
	C₂H₆O	ACC	DEE	C₂H₄	ACC
350	1,9%	92,1%	0,3%	0,8%	1,8%
400	7,2%	87,2%	0,2%	1,1%	6,3%
450	15,9%	87,0%	0,2%	1,2%	13,9%
500	44,2%	74,1%	0,0%	1,3%	<u>32,7%</u>

Tabela 17 - Conversão e Selectividades Médias de BaCAQ registadas na Decomposição do Etanol entre 350-500°C (parte 2).

Temperatura/°C	Conversão	Selectividade			
	C₂H₆O	C₂H₆	CH₄	CO₂	CO
350	1,9%	1,9%	0,0%	3,9%	1,1%
400	7,2%	4,1%	5,8%	1,0%	0,7%
450	15,9%	4,4%	6,2%	1,0%	0,0%
500	44,2%	3,6%	19,3%	1,7%	0,0%

Para a amostra BaCAQ obtém-se conversões ligeiramente superiores a baixas temperaturas mas selectividade inferior para o ACC. A formação de CO₂ é inferior mas observa-se a decomposição do acetaldeído em metano. De acordo com as titulações, esta amostra é menos básica que a amostra CaCAQ, no entanto é mais selectiva no intervalo de temperatura 350-450°C. Por XPS observa-se que a amostra BaCAQ tem maior percentagem de carbonilos, sugerindo a presença de grupos básicos. A ausência de grupos ácidos inibe a formação de etileno.

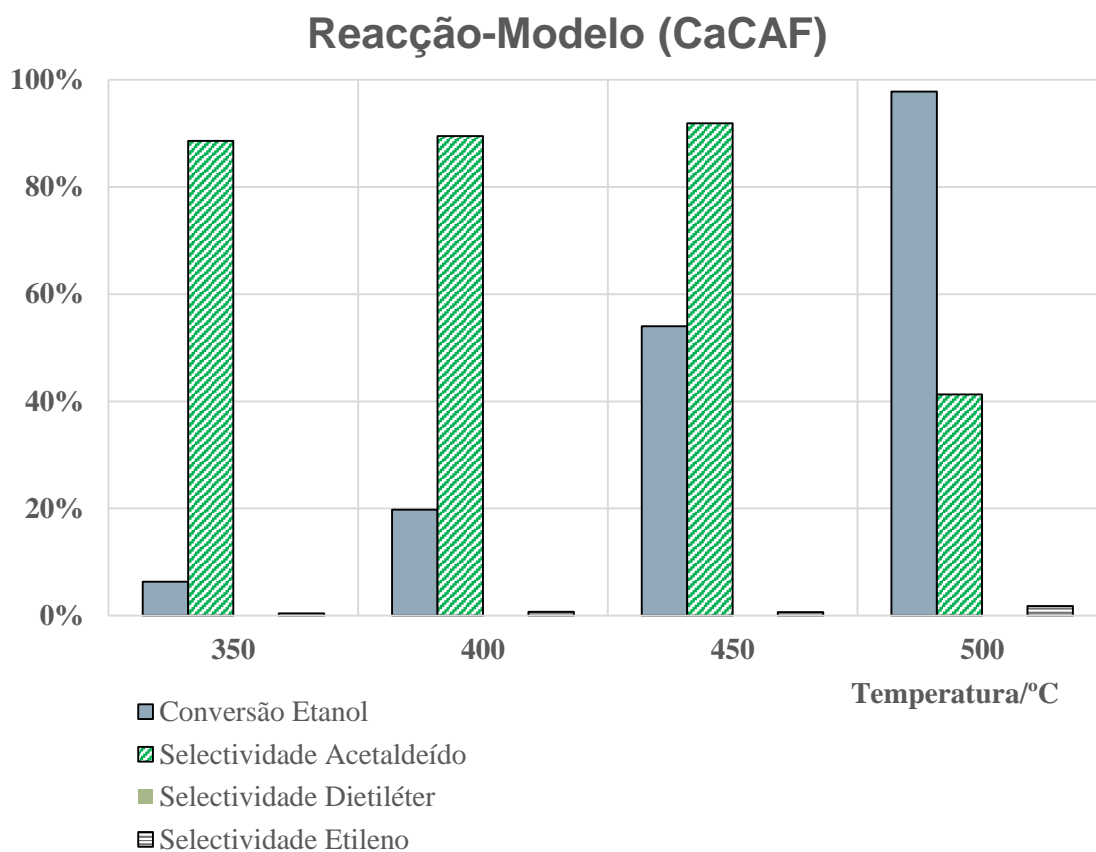


Figura 23 - Performance catalítica de BaCAQ na Decomposição do Etanol.

Tabela 18 – Conversão e Selectividades Médias de CaCAF registadas na Decomposição do Etanol entre 350-500°C (parte 1).

Temperatura/°C	Conversão	Selectividade			Rendimento ACC
	C₂H₆O	ACC	DEE	C₂H₄	
350	6,3%	88,6%	0,0%	0,4%	5,6%
400	19,8%	89,5%	0,0%	0,7%	17,7%
450	54,0%	91,9%	0,0%	0,7%	49,6%
500	97,8%	41,3%	0,0%	1,8%	40,4%

Tabela 19 – Conversão e Selectividades Médias de CaCAF registadas na Decomposição do Etanol entre 350-500°C (parte 2).

	Conversão	Selectividade			
Temperatura/°C	C₂H₆O	C₂H₆	CH₄	CO₂	CO
350	6,3%	6,8%	4,0%	0,0%	0,0%
400	19,8%	5,2%	3,8%	0,2%	0,6%
450	54,0%	3,1%	2,8%	1,6%	0,0%
500	97,8%	3,4%	42,1%	11,4%	0,0%

Para a amostra CaCAF obtém-se conversões mais elevadas, sendo a selectividade para o ACC bastante elevada a 450°C. A 500°C a selectividade para o ACC diminui substancialmente formando-se preferencialmente metano e dióxido de carbono.

O aumento de conversão pode dever-se ao facto desta amostra ser mais porosa e ter mais volume de mesoporos que poderão servir como poros de transporte, facilitando a acessibilidade aos centros activos. De acordo com o valor de pH_{PZC} , esta amostra é bastante básica, logo favorece a formação de ACC, sendo a selectividade para o DEE e etileno quase nula.

Tabela 20 – Conversão e Selectividades Médias de HA3500 e CaCAPI registadas na Decomposição do Etanol a uma temperatura de 350°C.

Temperatura = 350°C		Catalisador	
		HA3500	CaCAPI
Conversão de Etanol		70,3%	12,2%
Selectividade	ACC	0,6%	3,3%
	DEE	0,9%	8,1%
	C ₂ H ₄	96,8%	78,3%
	C ₂ H ₆	1,2%	8,3%
	CH ₄	0,5%	1,9%
	CO ₂	0,0%	0,1%
	CO	0,0%	0,1%
Rendimento Acetaldeído		0,4%	<u>0,4%</u>

Para a decomposição do etanol, na presença do catalisador CaCAPI, preparado por permuta iónica do catalisador ácido HA3500, obtêm-se piores resultados em termos de actividade catalítica (Tabela 19). No entanto, apesar do baixo rendimento observado para acetaldeído, a permuta iónica aumenta a selectividade para o ACC e diminui a selectividade para os compostos que se formam nos centros activos ácidos. São exemplos o aumento da produção de acetaldeído e de metano e a diminuição da selectividade para o etileno.

Contudo, verificou-se um aumento da selectividade para o dietiléter e uma selectividade, ainda muito elevada para o etileno. De acordo com a titulação, a amostra CaCAPI tem um carácter ligeiramente ácido devido à presença de grupos de ácido fosfórico. Por XPS, esta é a amostra que apresenta um maior teor de fósforo na sua superfície.

5. Conclusões

Neste último capítulo, após reunidos, analisados e discutidos todos os resultados experimentais, apresentam-se as principais conclusões:

- A gasificação com CO₂ aumenta a porosidade nos carbonizados preparados, a amostra CaCAF tem uma área de BET de 1204 m²/g e volume de microporos e ultramicroporos elevados.

Excepto a amostra CaCAPI, que apresenta uma isotérmica do tipo I modificada, todas as amostras têm isotérmica de adsorção de N₂ do tipo I com histereses, sugerindo que a matriz porosa destas amostras é essencialmente microporos mas com mesoporos do tipo fenda.

- A natureza química superficial revelada pelas análises de XPS e medições de pH permite interpretar com sucesso os resultados obtidos para as conversões e selectividades na reacção-modelo da decomposição do etanol. Em particular, salienta-se a ineficiência da permuta iónica na CaCAPI, pois observa-se uma selectividade muito baixa para o acetaldeído e elevada para o etileno. Os resultados sugerem a presença vestigial de centros básicos e elevada de centros ácidos. A presença de fósforo na superfície é um indicador que a permuta não foi bem sucedida e que a acidez se pode dever à presença de ácido fosfórico.
- As amostras CaCAQ, BaCAQ e CaCAF têm na sua estrutura maioritariamente centros básicos que favoreceram a formação de acetaldeído.
A porosidade tem um papel importante na selectividade e conversão. Para a amostra CaCAF, observaram-se conversões e selectividades elevadas para o ACC. Esta amostra tem uma área específica elevada, característica de sólidos microporosos e, além disso, o volume de mesoporos é também elevado, comparando com as outras amostras. Os mesoporos servem como poros de transporte que aumentam acessibilidade aos centros activos.
- Neste trabalho mostra-se a importância da valorização de um resíduo como precursor de carvão activado.

6. Trabalho Futuro

Com os resultados obtidos da preparação e caracterização das amostras feitas no presente trabalho, apontam-se as seguintes considerações para trabalhos futuros, na continuidade deste.

- Caracterizar as amostras por TPD
- Determinar a dispersão do catalisador (TEM, SEM)
- Identificar por XRD as fases do catalisador
- Testar outras reacções-modelo
- Reutilizar várias vezes o catalisador

7. Bibliografia

1. **Greene, Annel.** *Biodiesel Sythesis from Animal Fats Using Solid Catalysts*. Clemson : Render Magazine, 2010. pp. 1-4.
2. **Figueiredo, José Luís e Ribeiro, Fernando Ramôa.** *Catálise Heterogénea*. Lisboa (Portugal) : Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. p. 45.
3. **Radovic, Ljubisa R.** *Chemisty and Physics of Carbon Volume 30*. Nova Iorque (EUA) : CRC Press (Taylor & Francis Group), 2008. pp. 1-9.
4. **Cameron Carbon Incorporated.** *Activated Carbon: Manufacture, Structure & Properties*. Havre de Grace : Cameron Carbon Incorporated, 2006. pp. 1-11.
5. **Lopez-Ramon, M.V., et al.** *On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques*. Neuchâtel (Suíça) : Carbon, 1998. p. 1.
6. **Hattori, Hideshi.** *Solid base catalysts: generation of basic sites an application to organic synthesis*. Sapporo (Japão) : ELSEVIER, 2001. pp. 1-2.
7. **Viriya-empikul, N., et al.** *Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes*. Pathumthami, Tailândia : ELSEVIER, 2012. p. 1.
8. **Rodríguez, Guillermo, et al.** *Olive Stone and attractive source of bioactive and valuable compounds*. Sevilha, Espanha : ELSEVIER, 1999. p. 1.
9. **Marsh, Harry e Rodríguez-Reinoso, Francisco.** *Activated Carbon*. Alicante (Espanha) : Elsevier Science & Technology Books, 2006. pp. 454-455.
10. **Figueiredo, José Luis e Ribeiro, Fernando Ramôa.** *Catálise Heterogénea*. Lisboa (Portugal) : Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. p. 99.
11. **Marsh, Harry e Rodríguez-Reinoso, Francisco .** *Activated Carbon*. Alicante (Espanha) : Elsevier Science & Technology Books, 2006. pp. 243-244.
12. **Figueiredo, José Luis e Ribeiro, Fernando Ramôa.** *Catálise Heterogénea*. Lisboa (Portugal) : Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. pp. 130-132.
13. **Marsh, Harry e Rodríguez-Reinoso, Francisco.** *Activated Carbon*. Alicante (Espanha) : Elsevier Science & Technology Books, 2006. pp. 186-187.
14. **Figueiredo, J.L. e Ribeiro, F.R.** *Catálise Heterogénea*. Lisboa (Portugal) : Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. pp. 174-175.

15. **Ertl, Gerhard, et al.** *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim (Alemanha) : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2008. pp. 721-736.
16. **Figueiredo, José Luis e Ribeiro, Fernando Ramôa.** *Catálise Heterogénea*. Lisboa (Portugal) : Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. pp. 40-41.
17. *On the theory of the van der Waals adsorption of gases.* **Braunauer, S., Deming, W.E. e Teller, E.** 1940, Vol. 62, pp. 1723-1732.
18. **Rouquerol, F., Rouquerol, J. e Sing, K.** *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Londres (Reino Unido) : Academic Press, 1999. pp. 98-99.
19. **Figueiredo, José Luís e Ribeiro, Fernando Ramôa.** *Catálise Heterogénea*. Lisboa (Portugal) : Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. p. 193.
20. **Figueiredo, J.L. e Ribeiro, F.R.** *Catálise Heterogénea*. Lisboa (Portugal) : Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. pp. 194-197.
21. **Molina, Antonio Cabrera.** *Preparación y caracterización de materiales de carbón y de óxidos nanoestructurados con propiedades catalíticas*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Departamento de Ingeniería Química, Universidade de Málaga. Málaga (Espanha), 2012. p. 61, Tese de Mestrado.
22. **Dubinín, M.M., Zaverina, E.D. e Radushkevich, L.V.** *Sorption and structure of active carbons, I. Adsorption of organic vapors*. URSS : J.Phys Chemical, 1974. pp. 529-441.
23. **Gregg, S. J. e Sing, K.S.W.** *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Londres : Academic Press, 1982. pp. 221-222.
24. **Jong, Krijn P. de.** *Synthesis of Solid Catalysts*. Weinheim (Alemanha) : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2009. pp. 33-40.
25. **Figueiredo, J.L., et al.** *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Porto (Portugal) : Pergamon, 1998. pp. 1379-1389.
26. **Volhardt, K. Peter e Schore, Neil E.** *Organic Chemistry - Structure and Function*. Nova Iorque, EUA : W. H. Freeman and Company, 2007. p. 354.
27. *Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)*. **Renato de Oliveira, Paulo.** Toledo, Brasil : Pósfasul, 2011. Análise Térmica aplicada ao desenvolvimento de formulações. pp. 1-8.

28. *Análise Térmica*. **Vieira, Estéfano A.** Espírito Santo (Brasil) : s.n., 2010. Propemm: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. pp. 1-17.
29. **López-Pestaña, J.M., et al.** *N-alkylation of imidazole by alkaline carbons*. Madrid (Espanha) : ELSEVIER, 2003. p. 2.
30. **Bedia, J., et al.** *Isopropanol decomposition on carbon based acid and basic catalysts*. Chemical Engineering Department, Escuela de Ingenieros de la Universidad de Málaga. Málaga (Espanha) : Elsevier, 2010. p. 91.
31. **Guetta, Daniel.** *Acidity, Basicity and pKa*. Nova Iorque, EUA : Columbia University, 2006. pp. 1-8.
32. **Morris, Herbert E.** *Reactions of Ethyl Alcohol*. Department of Chemistry, University of Alberta. Edmonton (Canadá) : s.n., 1931. pp. 465-490.

8. Anexos

8.1 Isotérmicas de Adsorção

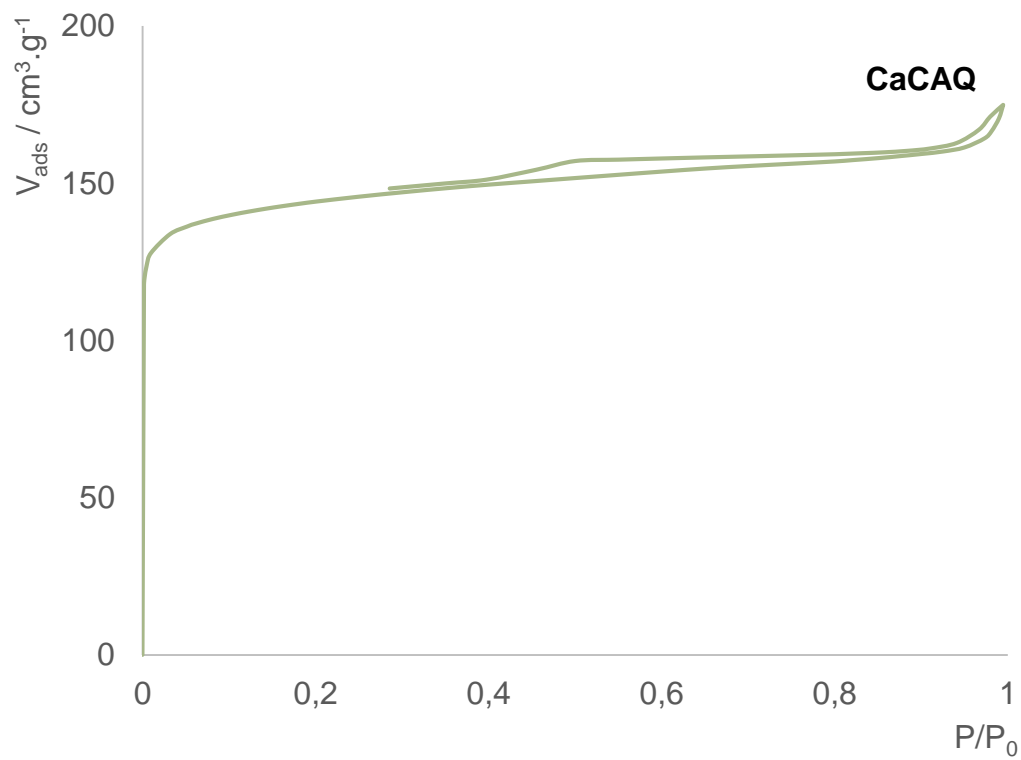


Figura 24 - - CaCAQ: Isotérmica de Adsorção de N_2 a -196°C .

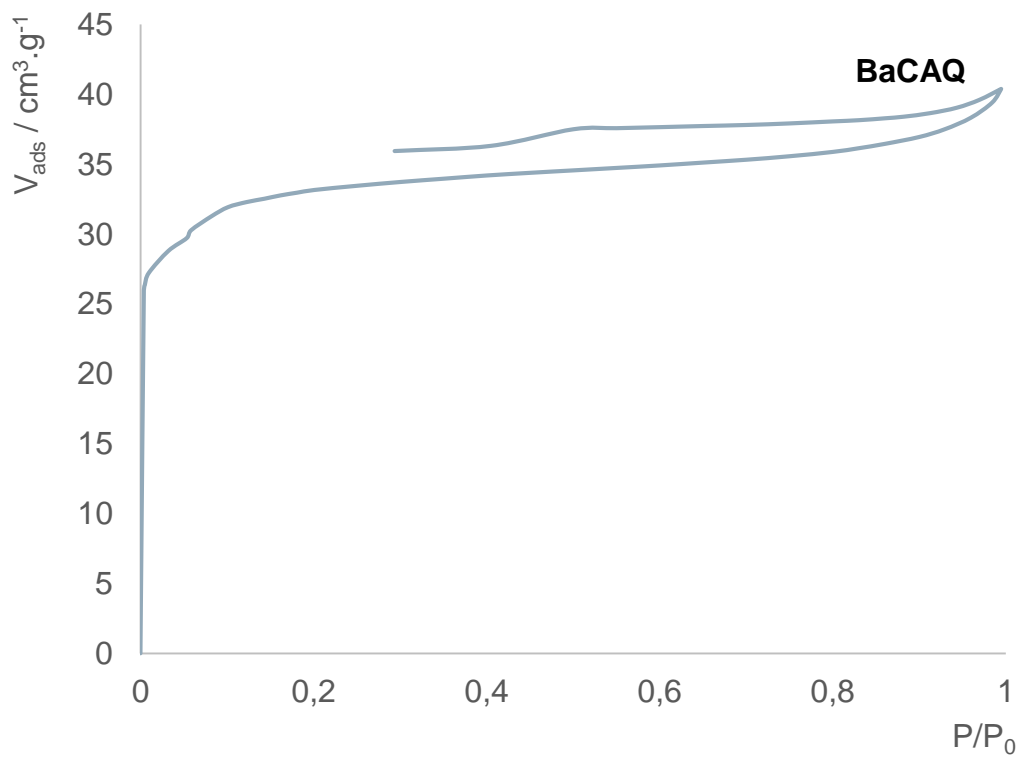


Figura 25 – BaCAQ: Isotérmica de Adsorção de N_2 a -196°C .

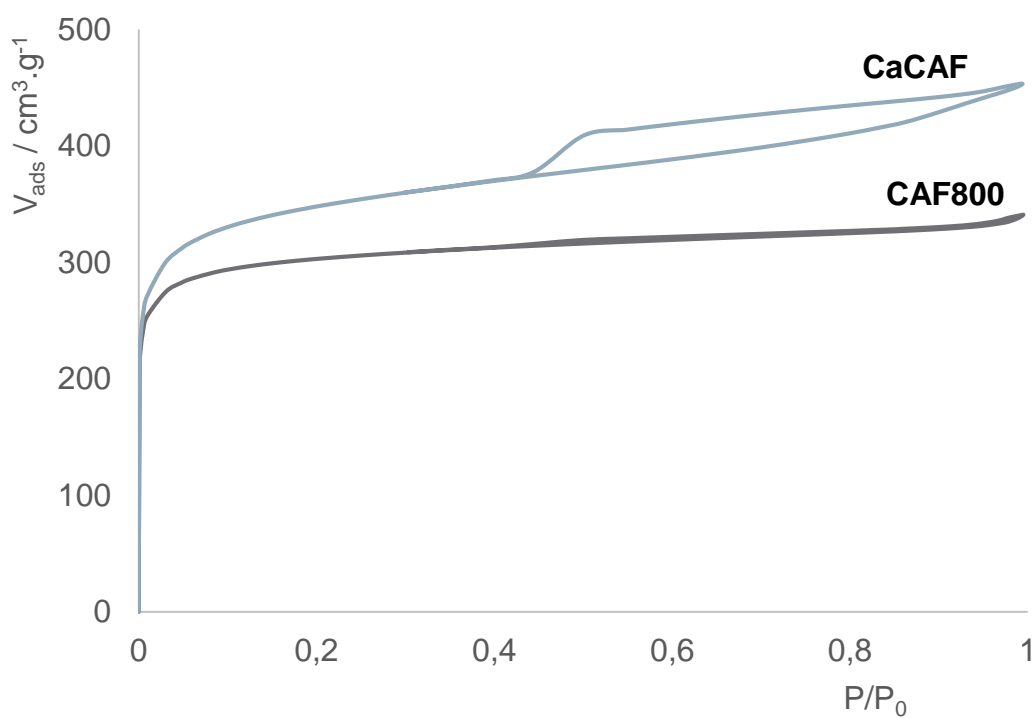


Figura 26 - CaCAF e CAF800: Isotérmicas de Adsorção de N_2 a -196°C .

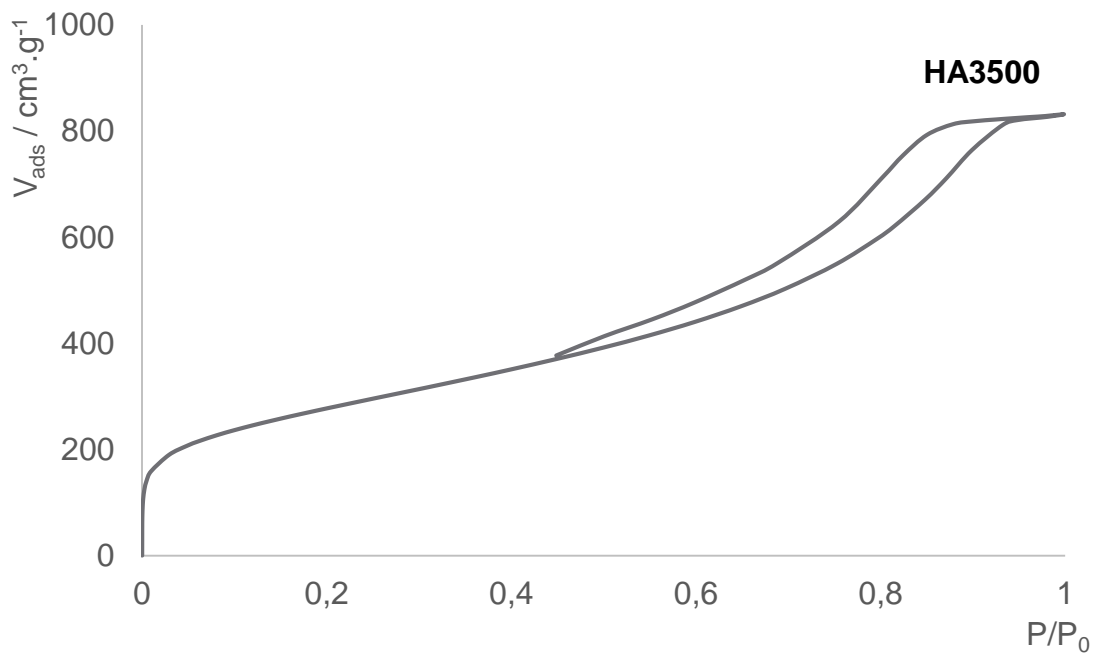


Figura 27 – HA3500: Isotérmica de Adsorção de N₂ a -196°C.

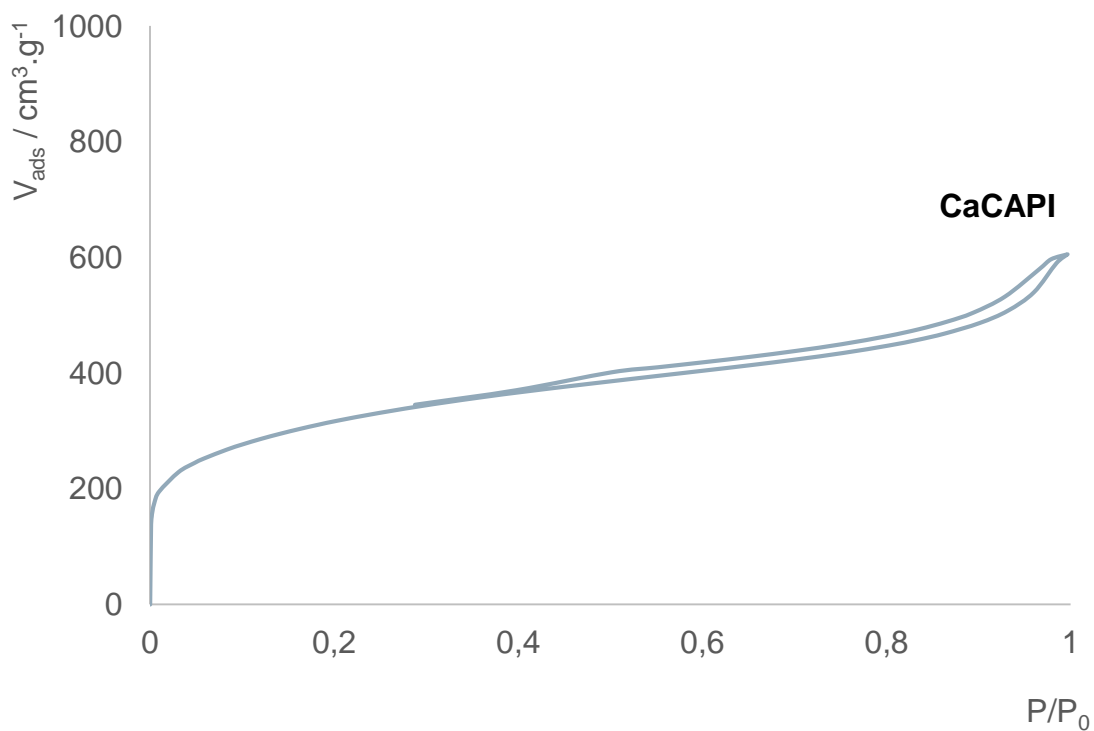


Figura 28 – CaCAPI: Isotérmica de Adsorção de N₂ a -196°C.

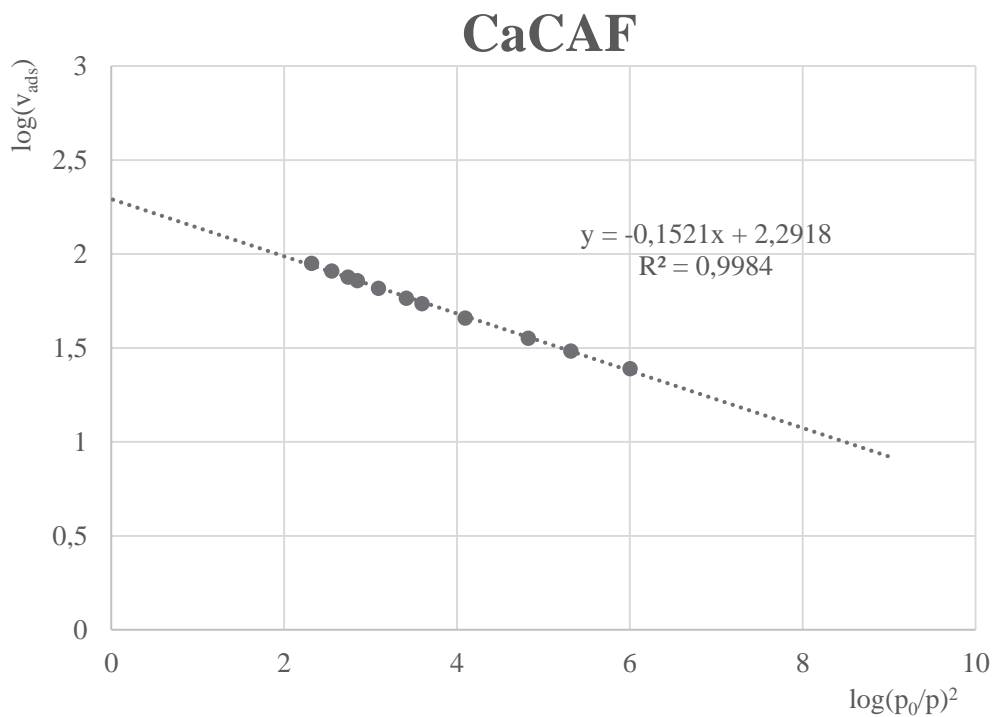


Figura 29 – Isotérmica de CO₂ a 0°C para a amostra CaCAF.

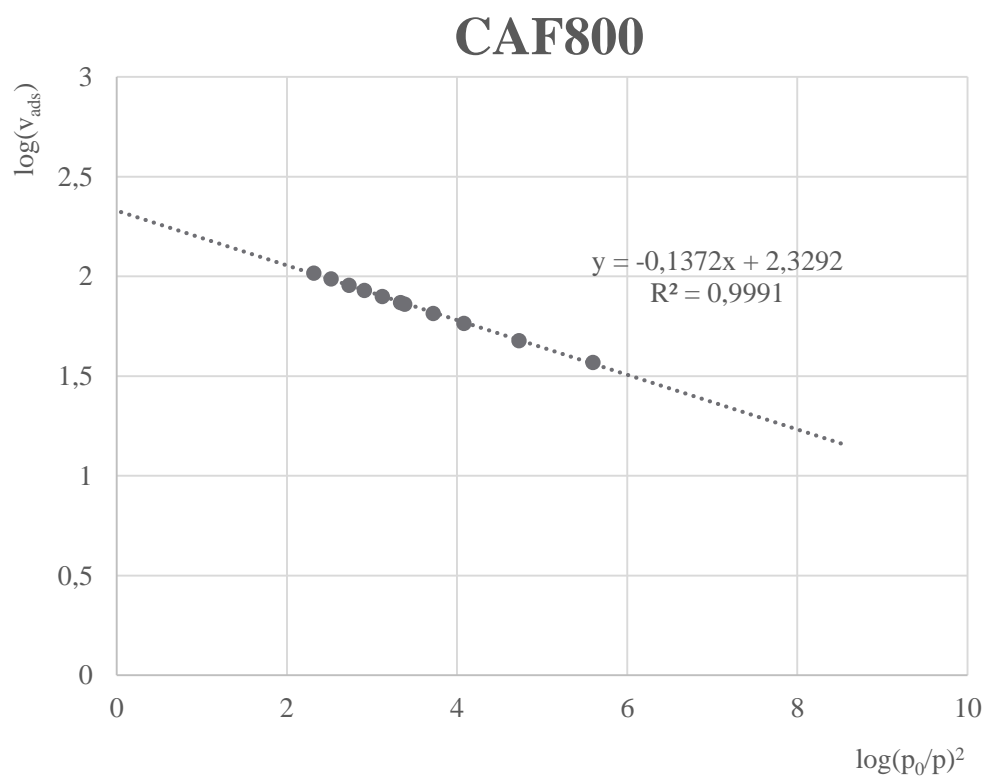


Figura 30 - Isotérmica de CO₂ a 0°C para a amostra CAF800.

BaCAQ

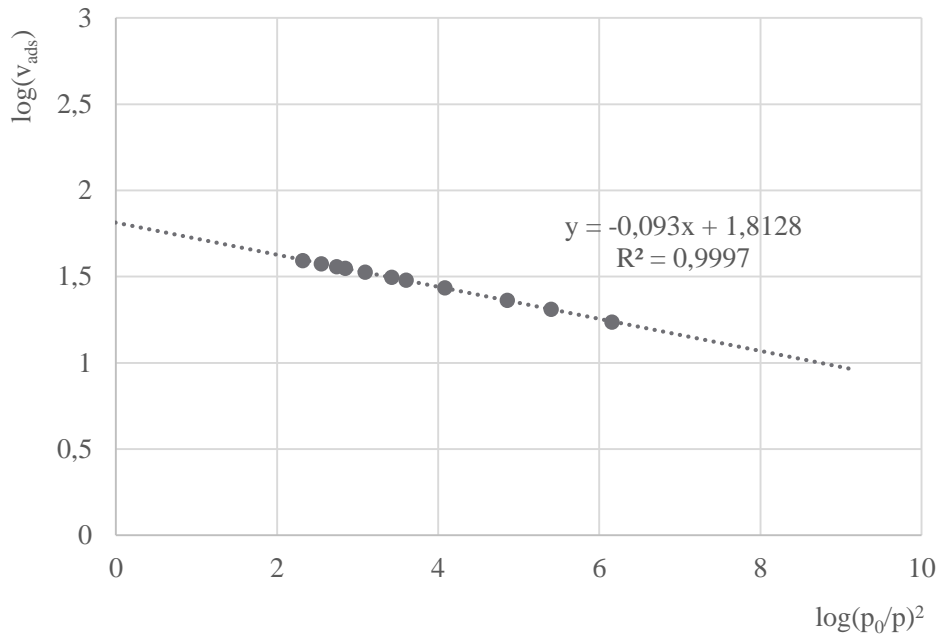


Figura 31 - Isotérmica de CO₂ a 0°C para a amostra BaCAQ.

CaCAQ

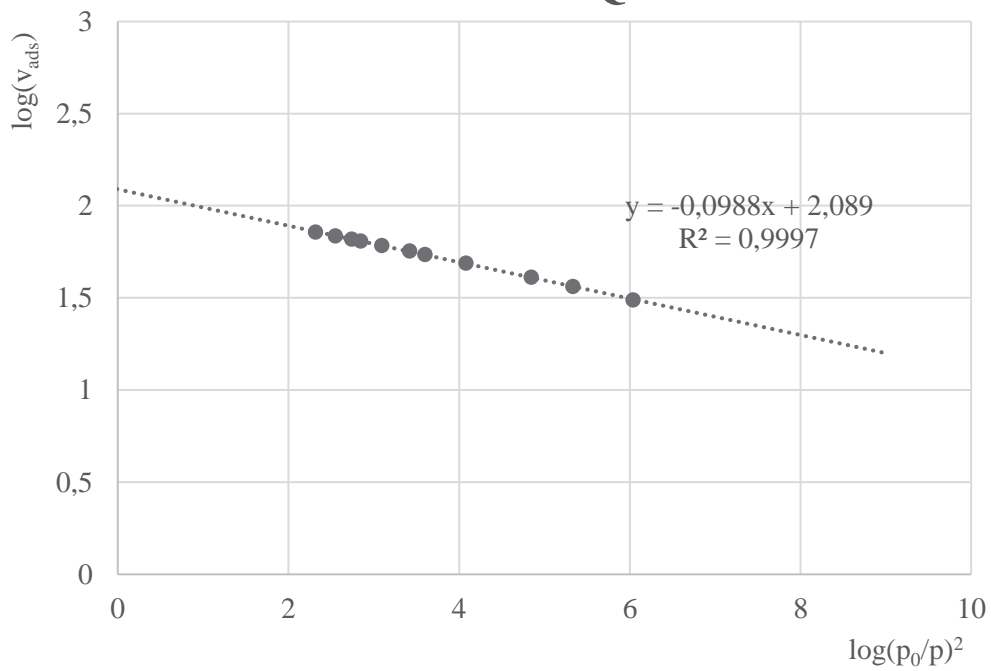


Figura 32 - Isotérmica de CO₂ a 0°C para a amostra CaCAQ.

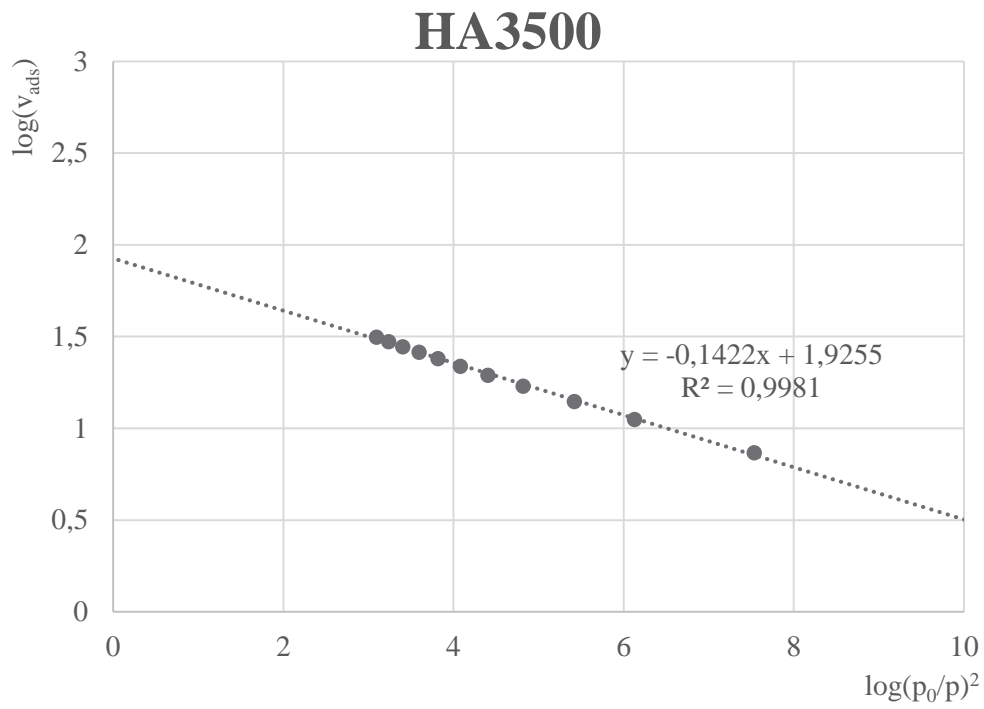


Figura 33 - Isotérmica de CO₂ a 0°C para a amostra HA3500.

8.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X

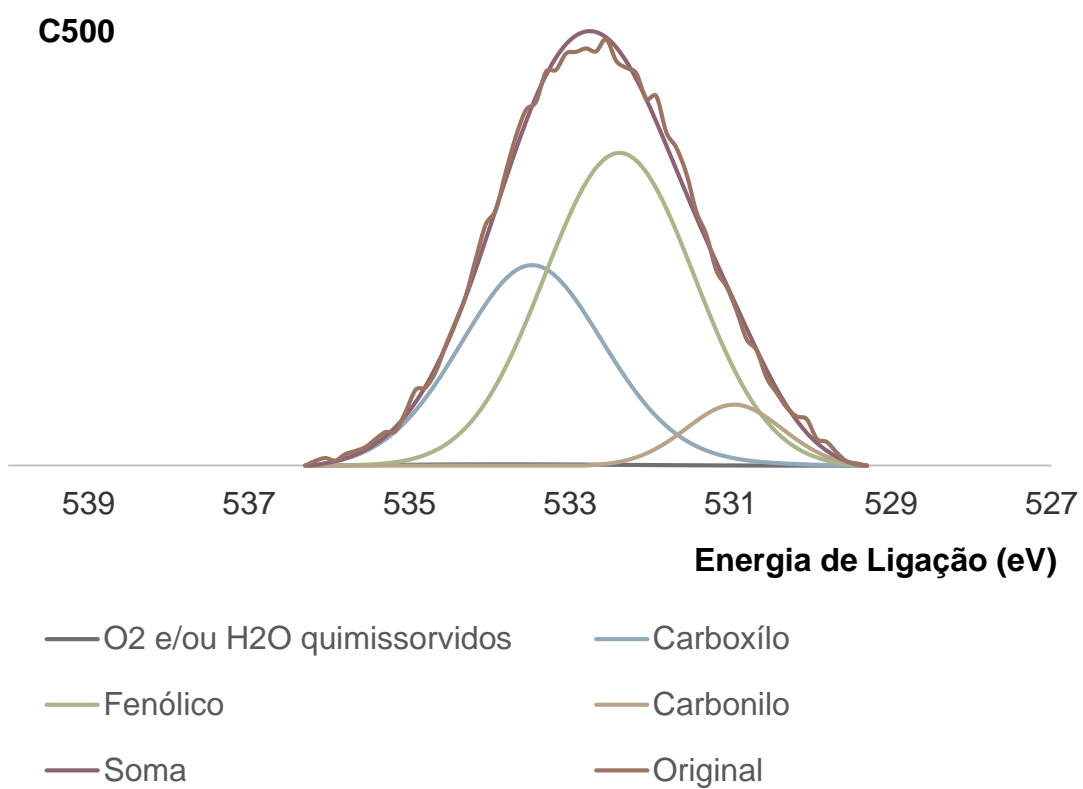


Figura 34 – C500: Deconvolução de O1s.

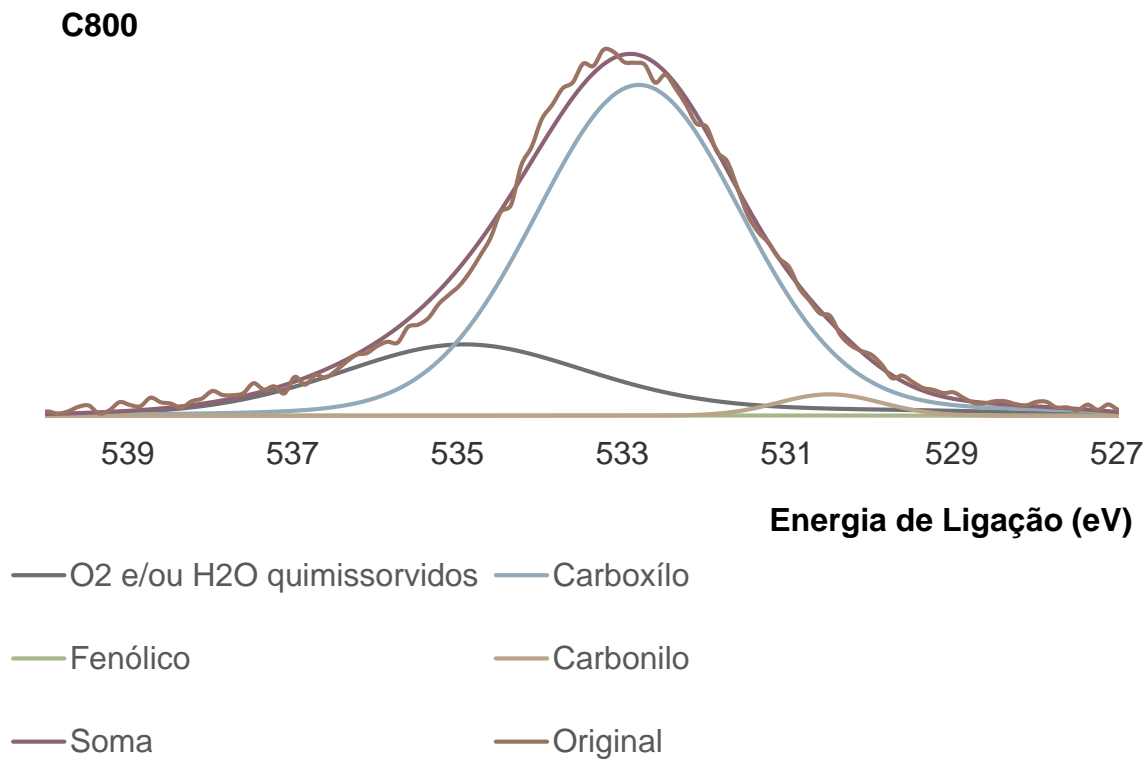


Figura 35 – C800: Deconvolução de O1s.

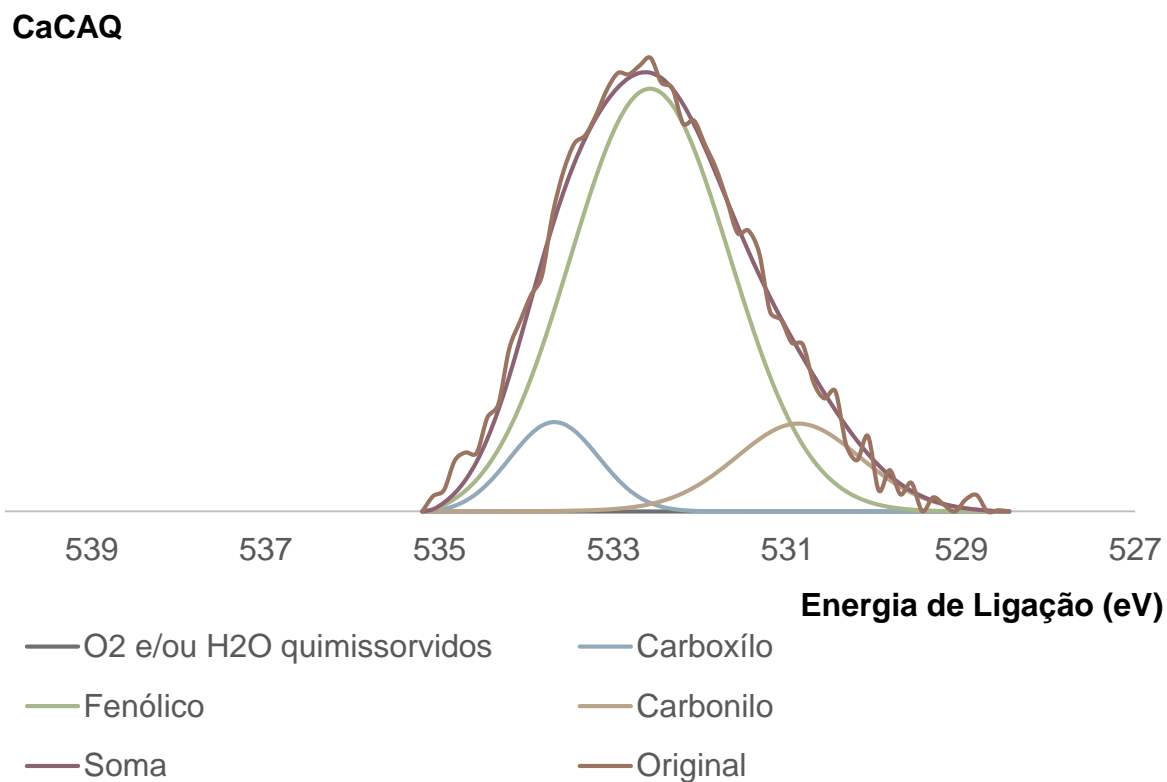


Figura 36 – CaCAQ: Deconvolução de O1s.

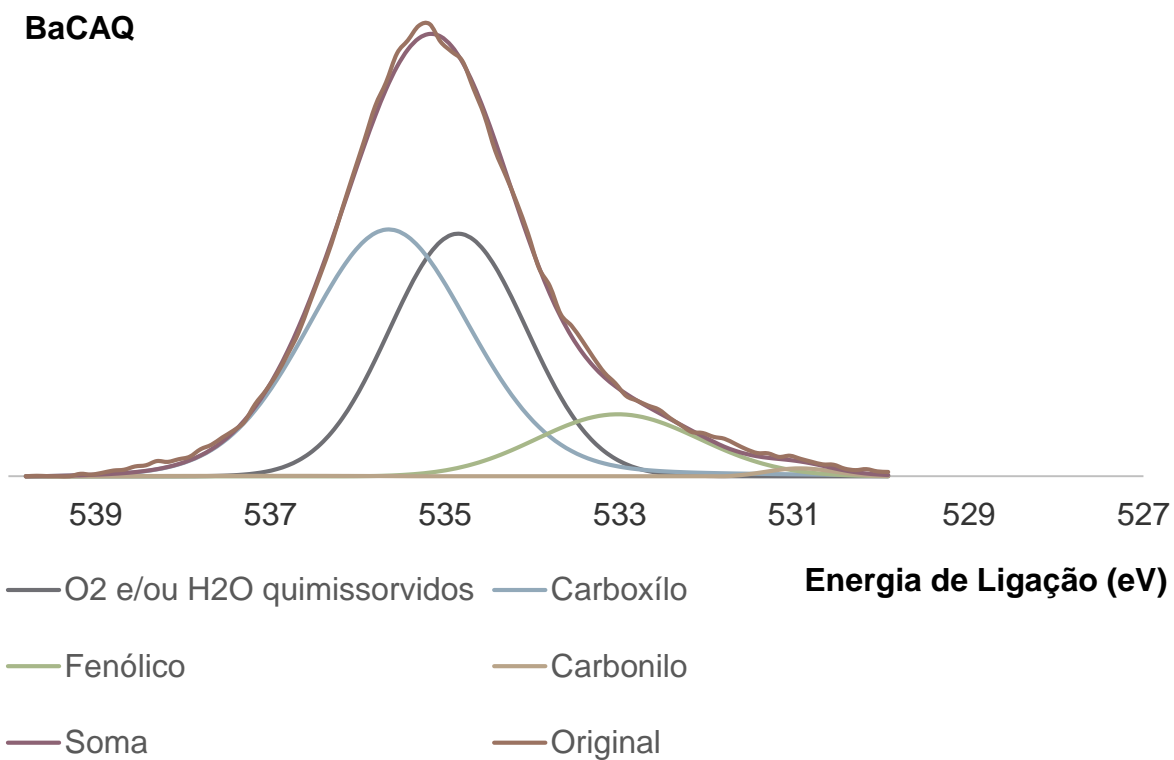


Figura 37 – BaCAQ: Deconvolução de O1s.

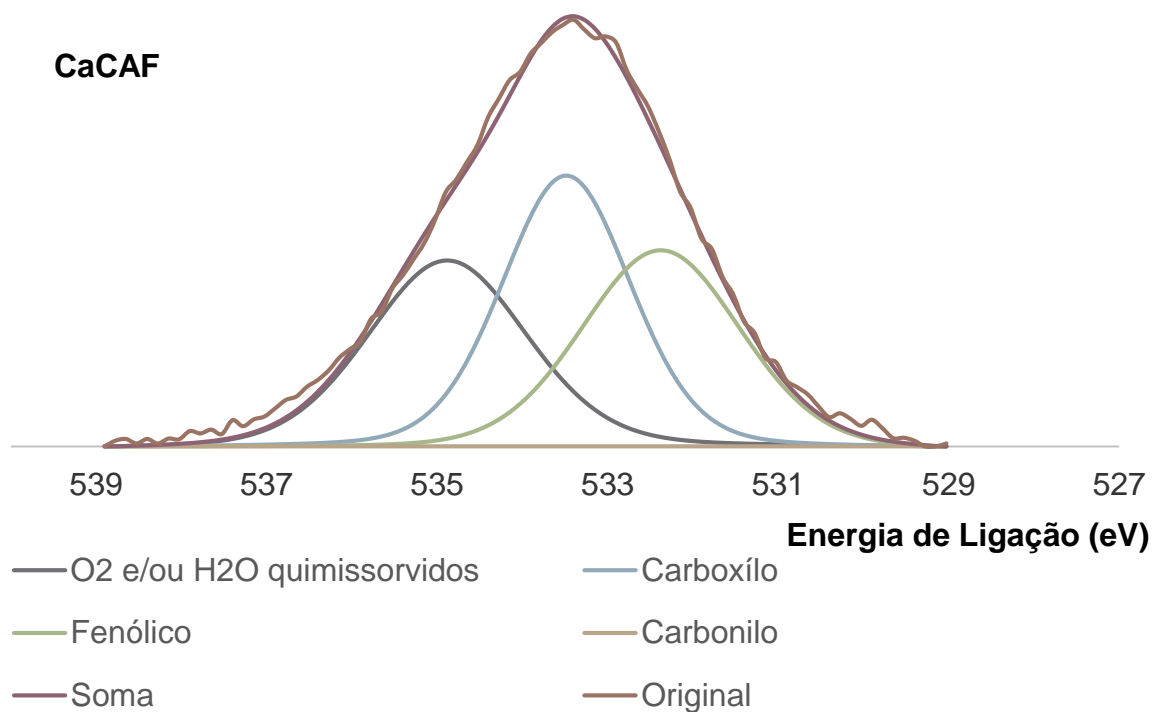


Figura 38 – CaCAF: Deconvolução de O1s.

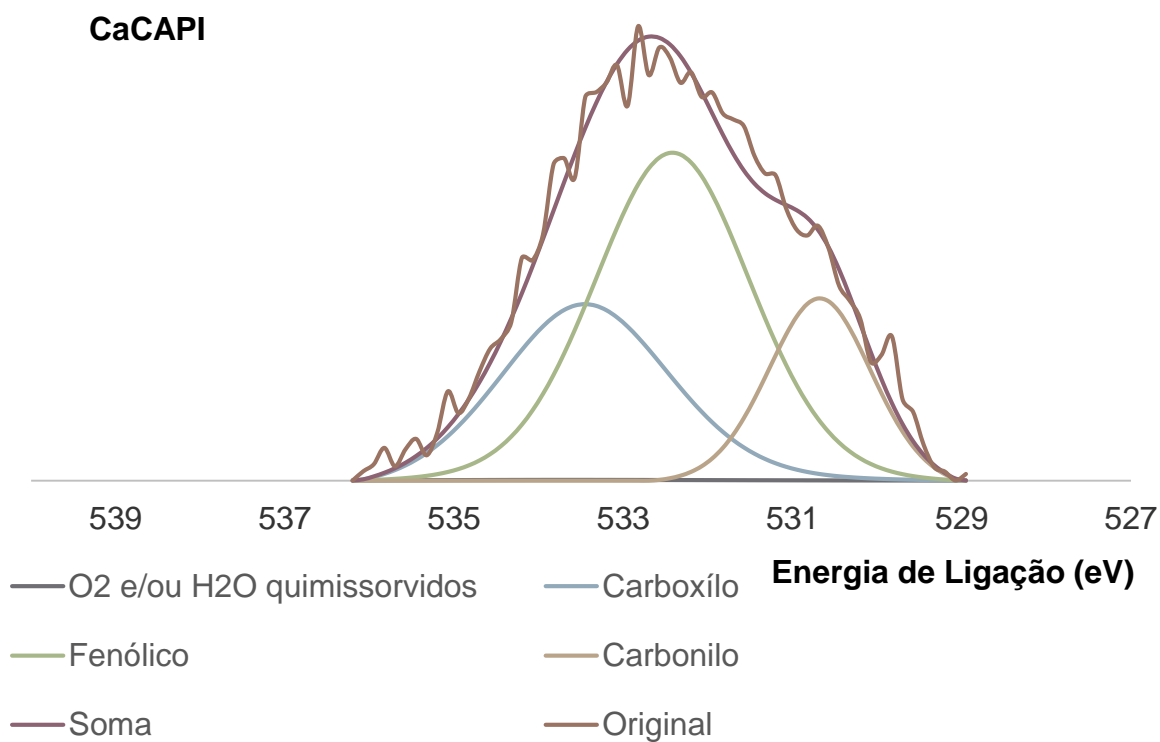


Figura 39 – CaCAPI: Deconvolução de O1s.

8.3 Titulações

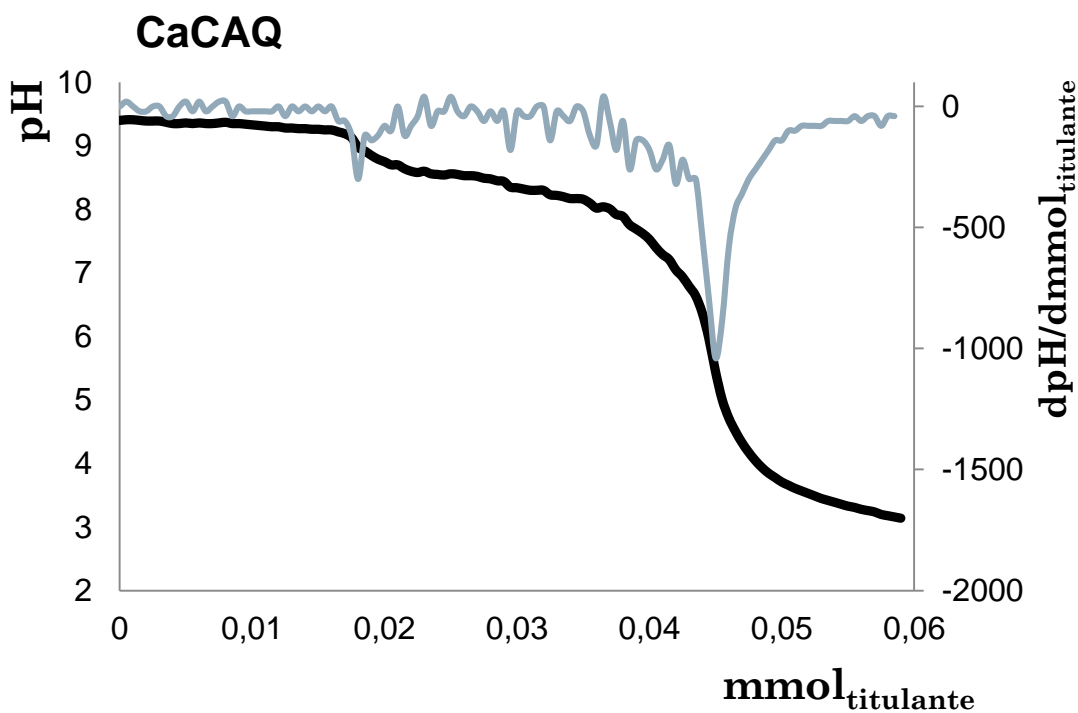


Figura 40 – Titulação de pH da amostra CaCAQ.

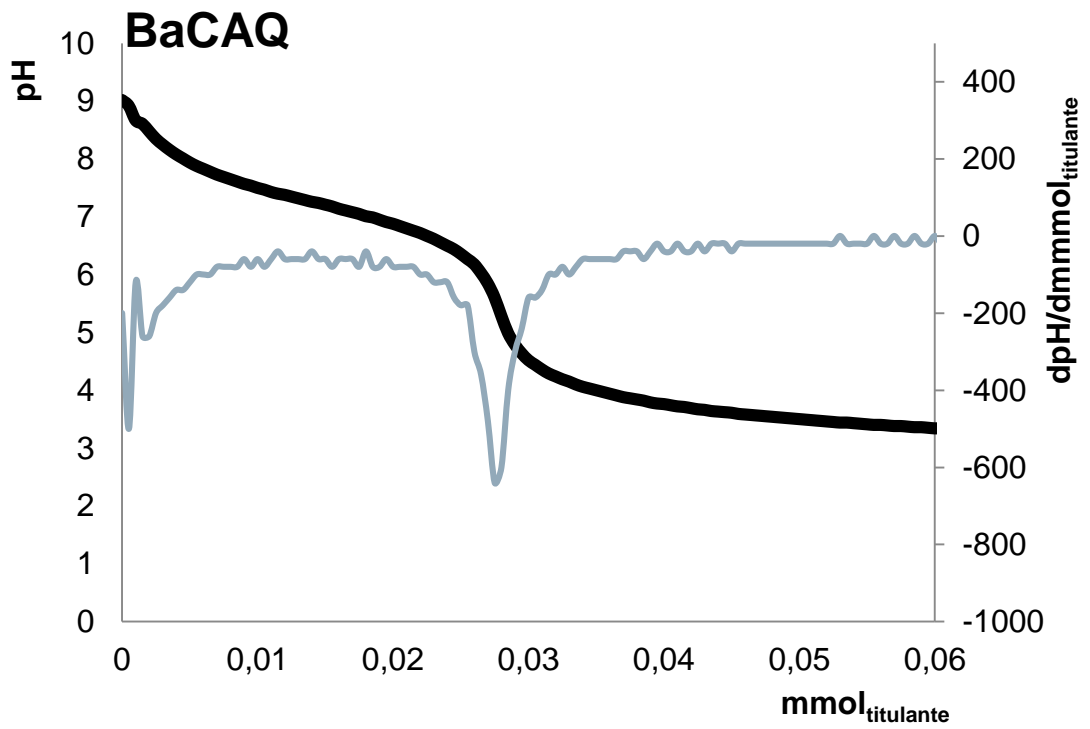


Figura 41 - Titulação de pH da amostra BaCAQ.

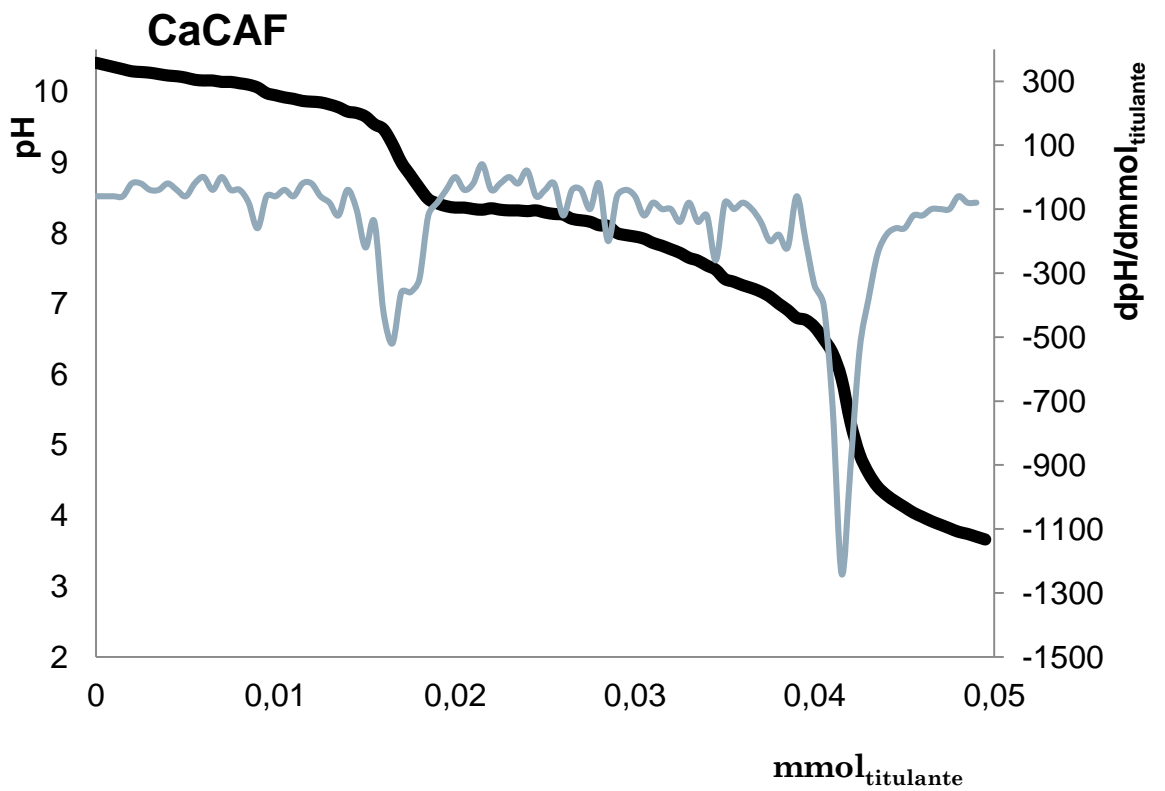


Figura 42 – Titulação de pH da amostra CaCAF.

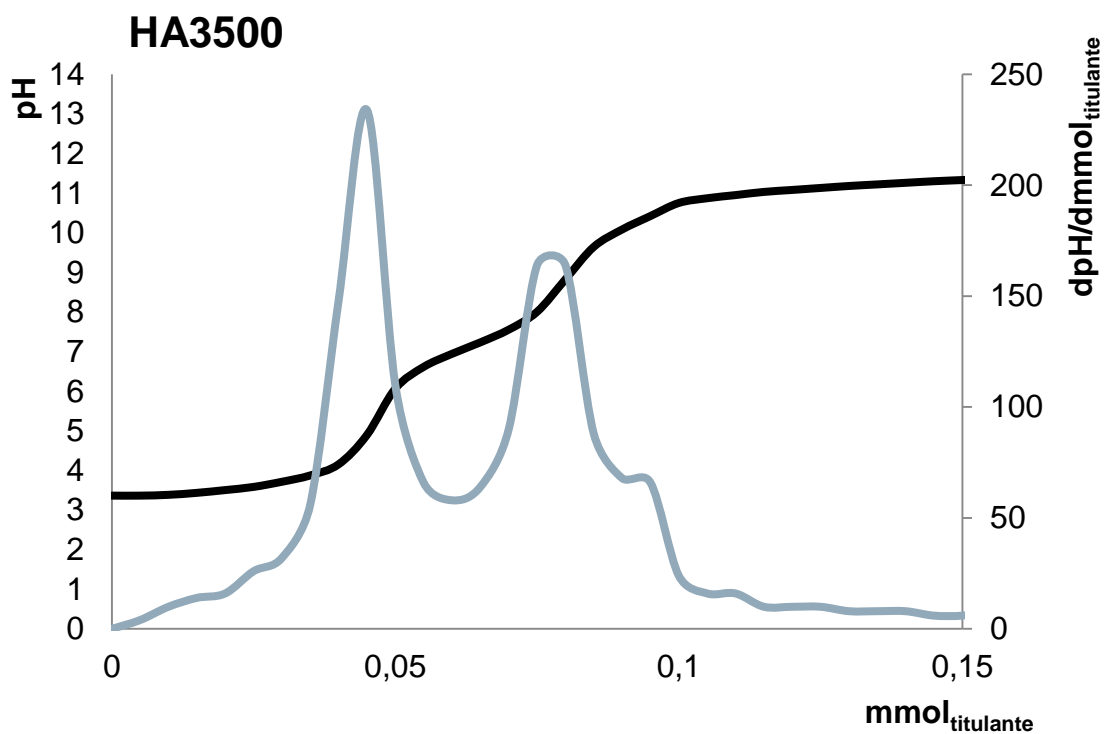


Figura 43 – Titulação de pH da amostra HA3500.

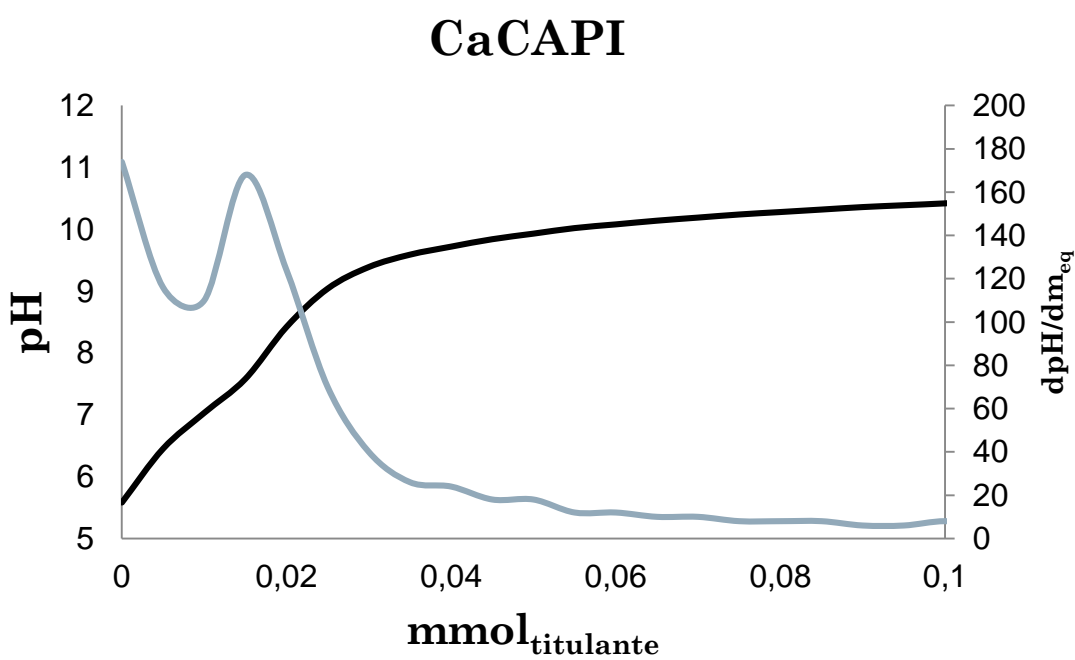


Figura 44 – Titulação de pH da amostra CaCAPI.

8.4 Termogravimetria

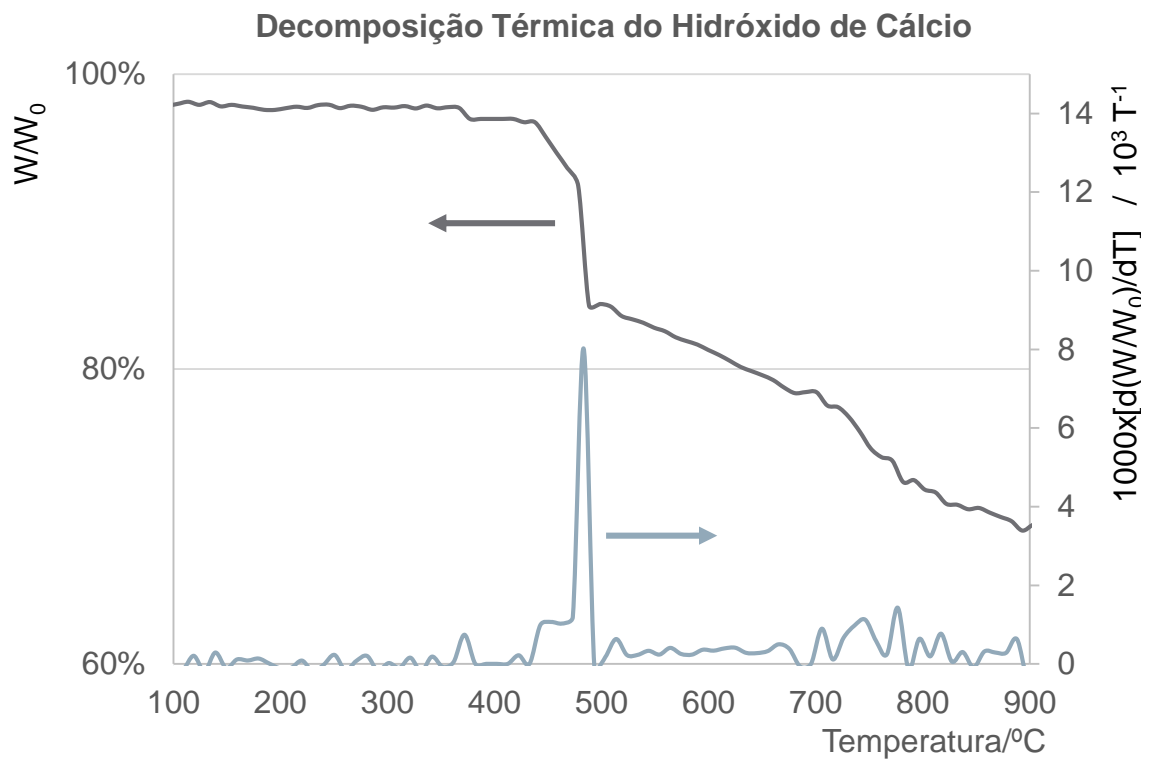


Figura 45 – Termogravimetria realizada a uma amostra de Hidróxido de Cálcio.