



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



Carvões industriais como catalisadores heterogéneos em fase gasosa

CATARINA ISABEL MESTRE DE MATOS SALEMA

Licenciada em Engenharia Química e Biológica

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutora Ângela Martins Nunes (ISEL)

Doutora Ana Paula Baptista Carvalho (FCUL)

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho (ISEL)

Vogais:

Doutora Ângela Martins Nunes (ISEL)

Doutora Ana Sofia Mestre (FCUL)

Doutor Ruben Anacoreta Elvas Leitão (ISEL)

Abril de 2022

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Química-Física no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa e no Laboratório do Grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Os resultados obtidos durante a realização deste trabalho final de mestrado deram origem a três comunicações, em painel no 14^o Encontro Nacional de Química Física, no Fórum de Engenharia de Química e Biológica (ISEL) e no CQE Days 2021 (FCUL).

Agradecimentos

A realização desta tese final de mestrado contou com importantes apoios e incentivos, sem os quais não se teria tornado uma realidade e os quais estarei eternamente grata.

Às minhas orientadoras, à Doutora Ângela Martins Nunes e à Doutora Ana Paula Carvalho, pela sua orientação, paciência e apoio que me proporcionaram ao longo da realização deste trabalho. Gostaria também de agradecer à Doutora Ana Mestre, por todo o apoio, por toda a disponibilidade e pelos ensinamentos ao longo destes meses no laboratório.

À minha família, em particular aos meus pais, pelo seu apoio incondicional, paciência e por sempre ouvirem as minhas lamurias e desabafos. Gostaria de agradecer em particular à minha prima Laura, por nos últimos meses ouvir todas as minhas teorias e hipóteses sobre este trabalho.

Aos meus amigos e colegas, Bruno Antunes e Tomás Deus por toda a paciência, todas as gargalhadas nos momentos de maior desespero e pela ajuda na escrita deste trabalho.

À minha família de praxe, Ruben Cunha, Beatriz Santos, Rute Faustino, André Santos, Inês Xavier, Cláudia Marques, Carlos Gomes, Raquel Figueiredo e Cassandra de Gouveia por todas as palavras de encorajamento e apoio.

À minha madrinha, Nádía Silva, e ao meu afilhado, Dinis Silva, por estarem sempre presentes mesmo quando estão longe.

À Catarina Silveira, minha amiga de sempre, agradeço as longas conversas, os telefonemas e preocupações, assim como o incentivo ao desenvolvimento deste trabalho.

E por fim, às duas instituições que me proporcionaram a realização deste trabalho, o Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL) e a Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL).

A todos os meus sinceros agradecimentos.

Resumo

No presente trabalho teve-se como objetivos a avaliação das potencialidades de amostras de carvão ativado de diferentes origens para sua utilização como catalisadores bi-funcionais e suportes de catalisadores monofuncionais.

Os carvões ativados usados foram quatro amostras industriais fornecidos pela empresa Ingevity, denominados pelas letras A, B, C e D, e um carvão ativado preparado em laboratório a partir de cortiça, carvão S.

De forma a modificar a química superficial dos materiais foi realizado um tratamento oxidativo com HNO₃ a diferentes concentrações (21 e 65 % (m/m)).

A imobilização da platina foi realizada por diferentes métodos, nomeadamente, mistura mecânica, impregnação, permuta iónica e mecanoquímica.

Numa primeira etapa estudou-se as propriedades texturais por adsorção de N₂ a -196 °C e a química superficial das amostras através da determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}) e por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Foi ainda estudada a estabilidade térmica por análise termogravimétrica e a dispersão e homogeneidade das partículas de platina no suporte por microscopia eletrónica de transmissão (TEM).

Os ensaios catalíticos foram realizados para a reação de hidroisomerização do *n*-decano às temperaturas de 320 e 350 °C e a reação de hidrogenação do tolueno à temperatura de 150 °C.

Os catalisadores não demonstraram possuir potencialidades catalíticas como catalisadores bifuncionais na reação de hidroisomerização de *n*-decano, uma vez que para todas as amostras estudadas a conversão catalítica não foi além de 5.7 %, e uma seletividade aos produtos mais desejados (isómeros monoramificados) de 12.25 %. Com o objetivo de estudar as potencialidades dos carvões ativados como suportes de partículas metálicas, os materiais foram testados na reação de hidrogenação do tolueno, de modo a caracterizar a dispersão das partículas metálicas, tendo-se obtido uma correlação linear entre a conversão catalítica e o tamanho médio de partículas metálicas imobilizadas nos carvões ativados.

Palavras-Chave: Carvões ativados industriais; Tratamento oxidativo; Catalisadores bifuncionais; Catalisadores monofuncionais; Hidroisomerização do *n*-decano; Hidrogenação do tolueno

Abstract

The objective of this work was to evaluate the potential of activated carbon samples from different sources for their use as bifunctional catalysts and monofunctional catalyst supports.

The activated carbons used were four industrial activated carbons supplied by Ingevity, called by the letters A, B, C, and D, and one activated carbon prepared in the laboratory from cork, called S-carbon.

To modify the surface chemistry of the materials, an oxidative treatment with HNO_3 was performed at different concentrations (21 and 65 % (w/w)).

The deposition of platinum was performed by different methods, namely mechanical mixing, impregnation, ion exchange, and mechanochemistry.

In the first stage, the textural properties by adsorption of N_2 at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ and the surface chemistry of the samples were studied by pH determination at the zero-load point (pH_{PZC}) and by infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR). Thermal stability by thermogravimetric analysis and dispersion and homogeneity of platinum particles in the support by transmission electron microscopy (TEM) were also studied.

Catalytic tests were performed for the reaction of hydroisomerization of the *n*-decane at temperatures of 320 and 350 $^\circ\text{C}$ and for the hydrogenation reaction of toluene at a temperature of 150 $^\circ\text{C}$.

The catalysts did not show catalytic potential as bifunctional catalysts in the *n*-decane hydroisomerization reaction, since for all samples studied, catalytic conversion was not beyond 5.7 %, with selectivity in the most desired products (monobranched isomers) of 12.25 %. To study the potential of activated carbons as supports for metallic particles, the materials were tested in the hydrogenation reaction of toluene to characterize the dispersion of metallic particles. The results showed a linear correlation between catalytic conversion and the average size of metallic particles immobilized on activated carbons.

Keywords: Industrial activated coals; Oxidative treatment; Bifunctional catalysts; Monofunctional catalysts; Hydroisomerization of the *n*-decane; Toluene hydrogenation

Índice

Resumo	iii
Abstract	v
Índice de Tabelas	ix
Índice de Figuras	xi
Introdução	1
1. Estado da Arte	5
1.1. Carvões Ativados	5
1.2. Reações de Hidroisomerização e Hidrogenação	22
2. Parte Experimental	31
2.1. Caracterização das Amostras de Carvão Ativado	31
2.2. Tratamento Oxidativo das Amostras de Carvão Ativado	34
2.3. Introdução da Platina	34
2.4. Pré-tratamento dos Catalisadores	37
2.5. Hidroisomerização do <i>n</i> -decano	38
2.6. Hidrogenação do tolueno	39
3. Apresentação e Discussão de Resultados	43
3.1. Caracterização das amostras	43
3.2. Testes Catalíticos	68
4. Conclusões e Perspetivas Futuras	77
Bibliografia	80
Anexos I	91
Anexo II	93
Anexo III	95
Anexo IV	96
Anexo V	97
Anexo VI	98
Anexo VII	100

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades dos carvões ativados industriais fornecidos de acordo com os dados disponibilizados pela empresa Ingevity (Verificar o Anexo IV). _____	31
Tabela 2 – Propriedades texturais e pH_{PZC} da amostra preparada em laboratório (valores retirados da referência 96). _____	31
Tabela 3 – Listagem de amostras preparadas. _____	36
Tabela 4 – Listagem dos catalisadores e respectivas condições reacionais. _____	38
Tabela 5 – Parâmetros texturais obtidos das amostras fornecidas pela Ingevity. _____	52
Tabela 6 – Parâmetros texturais da amostra B e dos catalisadores produzidos pelos diferentes métodos de introdução de platina antes e depois da hidroisomerização com <i>n</i> -decano. _____	55
Tabela 7 – Valores obtidos de pH_{PZC} das amostras fornecidas pela Ingevity. _____	57
Tabela 8 – Valores obtidos de pH_{PZC} das amostras B, D e S após tratamento oxidativo com HNO_3 . _____	58
Tabela 9 – Tamanho médio de partículas dos diversos catalisadores. _____	67
Tabela 10 – Conversão de tolueno nos diferentes catalisadores testados. _____	73

Índice de Figuras

Figura 1 – Ilustração representativa da estrutura física do carvão ativado (referência 2). _____	6
Figura 2 – Representação esquemática dos tipos de poros presentes no carvão ativado (adaptada da referência 4). _____	6
Figura 3 – Representação dos possíveis grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados (adaptada da referência 7). _____	7
Figura 4 – Esquema representativo do aumento da capacidade hidrofílica no carvão ativado (adaptada da referência 7). _____	8
Figura 5 – Esquema geral das principais etapas na produção de carvão ativado. _____	9
Figura 6 – Esquema geral da produção de carvão ativado pelo método de ativação química (adaptada da referência 4). _____	13
Figura 7 – Indústrias que recorrem à adsorção com carvão ativados, nas fases líquida e gasosa. (adaptada da referência 55). _____	17
Figura 8 – Mecanismo geral da reação de hidroisomerização de <i>n</i> -alcanos sobre catalisadores bifuncionais. 1. Desidrogenação; 2. Hidroisomerização e protonação; 3. Hidrogenação (adaptada da referência 82). _____	23
Figura 9 – Ilustração dos mecanismos "pore mouth" e "key lock". 1. A molécula sofre ramificações na abertura do poro; 2. A molécula sofre ramificações no meio da cadeia de hidrocarbonetos; 3. A molécula é convertida no interior do poro. (adaptada de referência 83). _____	23
Figura 10 – Esquema do efeito da razão entre o número de centros metálicos e os centros ácidos sobre a reação de hidroisomerização (adaptada da referência 83). _____	24
Figura 11 – Esquema reacional da reação de hidrogenação do tolueno (adaptado da referência 86). _____	25
Figura 12 – Equipamento automático usado na realização dos ensaios de adsorção de N ₂ a -196 °C. _____	32
Figura 13 – Esquema representativo dos volumes totais e volumes adicionados à suspensão de carvão ativado em água, na determinação do pH _{PZC} . _____	33
Figura 14 – Perfil térmico aplicado na calcinação dos catalisadores. _____	37
Figura 15 – Perfil térmico aplicado na redução dos catalisadores. _____	37
Figura 16 – Instalação usada na realização dos ensaios de hidroisomerização de <i>n</i> -decano. _____	39
Figura 17 – Instalação usada na realização dos ensaios de hidrogenação do tolueno. _____	40
Figura 18 – Classificação das isotérmicas de adsorção (adaptada da referência 8). _____	44

Figura 19 – Representação gráfica do termo $na(1 - p/p_0)$ em função de p/p_0 para a isotérmica da amostra B. _____	47
Figura 20 – Representação gráfica da equação BET. _____	47
Figura 21 – Curvas α_s hipotéticas para uma amostra microporosa (adaptada da referência 98). _____	49
Figura 22 – Curva α_s obtida para a amostra B. _____	50
Figura 23 – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ das amostras de carvão ativado. _____	51
Figura 24 – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ na amostra B e dos catalisadores sintetizados pelos diferentes métodos de introdução de platina, antes e depois da hidroisomerização de <i>n</i> -decano: a) mistura mecânica (MM); b) impregnação (IM) e c) permuta iônica (PI). _____	53
Figura 25 – Representação do efeito do pH da solução na determinação da carga superficial do carvão ativado (adaptação da referência 26). _____	56
Figura 26 – Valores de pH_{PZC} obtidos em função da fração mássica de amostra. ____	57
Figura 27 – Espectro de FTIR das amostras fornecidas pelo fabricante. _____	59
Figura 28 – Espectro de FTIR das amostras preparadas por tratamento oxidativo a partir do carvão ativado D. _____	60
Figura 29 – Espectro de FTIR da amostra B e do catalisador produzido por impregnação nas diferentes etapas do processo de preparação e após reação de hidrogenação do <i>n</i> -decano. _____	60
Figura 30 – Termogramas das amostras B e D _____	62
Figura 31 – Termogramas das amostras B, B21 e B65 _____	62
Figura 32 – Principal componente de um aparelho TEM (adaptada da referência 107). _____	63
Figura 33 – Imagens TEM da amostra Pt/B preparadas pelos diferentes métodos de introdução de platina. A - Mistura mecânica (Pt/B_MM); B – Impregnação (Pt/B_IM); C - Permuta iônica (Pt/B_PI); D – Mecanoquímica (Pt/B_MC). _____	64
Figura 34 – Imagem TEM da amostra Pt/D preparada por impregnação. _____	65
Figura 35 – Imagens TEM das amostras com tratamento oxidativo com 65% (m/m) de NHO_3 preparadas por impregnação. E - Pt/B65_IM; F - Pt/D65_IM; G - Pt/S65_IM. _	65
Figura 36 – Fração de partículas por intervalo de tamanho dos diversos catalisadores. _____	66
Figura 37 – Seletividade por família de produtos e conversão da reação de hidroisomerização de <i>n</i> -decano nos catalisadores preparados pelos métodos MM, IM e PI. _____	68

Figura 38 – Seletividade por família de produtos e conversão da reação de hidroisomerização de <i>n</i> -decano com alumina como catalisador e com catalisador preparador por MM. (Condições Reacionais: Temperatura de 320°C; WHSV de 10.95 h ⁻¹ ; razão H ₂ / <i>n</i> -C ₁₀ de 4)	69
Figura 39 – Seletividade por família de produtos e conversão da reação de hidroisomerização de <i>n</i> -decano do catalisador Pt/B_IM nas velocidades espaciais de 6.57 h ⁻¹ e 10.95 h ⁻¹ . (Condições Reacionais: Temperatura de 320°C; razão H ₂ / <i>n</i> -C ₁₀ de 4)	70
Figura 40 – Seletividade por família de produtos e conversão da reação de hidroisomerização de <i>n</i> -decano dos catalisadores Pt/B_IM e Pt/D_IM nas temperaturas de 320°C e 350 °C. (Condições reacionais: WHSV de 6.57 h ⁻¹ ; razão H ₂ / <i>n</i> -C ₁₀ de 4)	71
Figura 41 – Seletividade por família de produtos e conversão da reação de hidroisomerização de <i>n</i> -decano dos catalisadores Pt/B65_IM e Pt/D65_IM nas temperaturas de 320°C e 350 °C. (Condições reacionais: WHSV de 6.57 h ⁻¹ ; razão H ₂ / <i>n</i> -C ₁₀ de 4)	72
Figura 42 – Representação gráfica da conversão de tolueno em função do tamanho médio de partícula.	74

Lista de Abreviaturas e Símbolos

a_m – área ocupada por uma molécula de N_2 adsorvida na superfície do material

B.E.T. – Método de Brunauer, Emmet e Teller

EDLC – Condensador Eletroquímico de Dupla Camada

FID – Detetor de Ionização de Chama

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

IM – Impregnação

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

MC – Mecanoquímica

MM – Mistura Mecânica

N – Número de Avogadro

n_a – Quantidade de gás adsorvido à pressão relativa

n_m – Quantidade adsorvida necessária para preencher a monocamada

p – Pressão

p^0 – Pressão de saturação de vapor

PI – Permuta Iônica

pH_{PZC} – pH no ponto de carga zero

SAPOs – Silicoaluminofosfatos

TGA – Análise termogravimétrica

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

V_a – Volume de gás adsorvido à pressão relativa

V_{meso} – Volume mesoporoso

V_{micro} – Volume microporoso

V_{total} – Volume total de poros

WHSV – Velocidade espacial

α_s – Método Alfa

Introdução

A diversidade de propriedades que os carvões ativados oferecem torna-os apelativos para diversas aplicações, nomeadamente a catálise. A sua estrutura física e química é influenciada pelas matérias-primas e pelos principais passos de preparação do carvão ativado (pré-tratamento, carbonização e ativação), podendo posteriormente sofrer tratamentos oxidativos para alterar a química superficial. Todas estas fases afetam o produto final, sendo que o carvão ativado pode apresentar diversas estruturas porosas e, por sua vez, uma ampla gama de áreas superficiais e distribuição de tamanho de poros, bem como, diferentes grupos funcionais na sua superfície que influenciam as propriedades ácido/base do material.

Quando aplicados em catálise, os carvões ativados podem ser aplicados de duas formas, como catalisadores bifuncionais, onde os grupos funcionais ácidos presentes no carvão ativado, em conjunto com as partículas de platina introduzidas, participam na reação. Em alternativa, podem ser usados como catalisadores monofuncionais, nos quais a função do material de carbono é a de suportar e promover a dispersão das partículas de platina, sendo estas as únicas substâncias com atividade catalítica. Assim, quando aplicado na reação de hidroisomerização do *n*-decano, os materiais Pt/carvão funcionam como catalisador bifuncionais, enquanto na reação de hidrogenação do tolueno atuam como catalisadores monofuncionais.

O presente trabalho teve como objetivos a avaliação das potencialidades de amostras de Pt/carvão ativado de diferentes origens para serem usados como catalisadores bifuncionais ou monofuncionais.

Foi realizada a caracterização de quatro amostras de carvões ativados industriais ativados por ácido fosfórico e de uma amostra sintetizada em laboratório e ativada por vapor de água. Após imobilização de partículas de platina por diversos métodos, foi realizado um estudo catalítico em apenas duas amostras preparadas por ativação química e na amostra preparada por ativação física. Os estudos catalíticos consideraram duas reações distintas, a hidroisomerização de *n*-decano e a hidrogenação de tolueno

No capítulo 1 é feita uma revisão bibliográfica, sobre carvões ativados, abordando todos os passos da sua preparação e modificação, assim como as suas possíveis aplicações. A partir da sua aplicação na catálise é aprofundada a sua utilização em duas reações, hidroisomerização de *n*-decano, que recorre a catalisadores bifuncionais, e a

hidrogenação de tolueno, onde o carvão ativado funciona como suporte para a função metálica.

No capítulo 2, é apresentada a parte experimental, sendo esta composta pelas técnicas de caracterização dos materiais, como adsorção de N₂ a -196 °C, determinação do pH_{PZC}, análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Este capítulo é também composto pelos procedimentos realizados no tratamento oxidativo e introdução de platina nas amostras, e pelos ensaios catalíticos das reações de hidroisomerização de *n*-decano e hidrogenação de tolueno.

No capítulo 3, são apresentados os resultados e respectivas discussões, estando este dividido em dois subcapítulos: caracterização das amostras e testes catalíticos.

Por fim, no capítulo 4, são apresentadas as conclusões deste trabalho e as perspectivas futuras.

Capítulo 1

Estado da Arte

1. Estado da Arte

1.1. Carvões Ativados

Há muito que se conhecem as propriedades do carvão ativado, como a sua elevada área superficial, estrutura porosa desenvolvida e química superficial variada, as quais têm proporcionado a sua aplicação em diversas indústrias, atuando como adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos [1, 2].

Foi em 1794 que o carvão ativado foi aplicado pela primeira vez no setor industrial como agente descolorante na produção de açúcar, e em 1872 foram introduzidos filtros de carbono nas máscaras de gás usadas em indústrias químicas, com o intuito de prevenir a inalação de vapores de mercúrio. Com o desenvolver da sociedade moderna no século XX, a produção e utilização de carvão ativado escalou rapidamente, levando à procura de fontes alternativas para a sua produção. A necessidade de encontrar alternativas para o uso de diversos resíduos agroindústrias e a substituição de produtos derivados de petróleo, proporcionou a utilização de produtos lenhocelulósicos e resíduos de biomassa para a produção de carvão ativado [3].

1.1.1. Estrutura do Carvão Ativado

De maneira a entender o comportamento do carvão ativado é essencial conhecer as suas propriedades físicas e químicas. Os carvões ativados são compostos por uma rede extensa de poros, formada por camadas gráficas interligadas de forma complexa e desorganizada. A presença ou ausência de diversos grupos funcionais na sua superfície dá origem a carvões com diferentes propriedades e determina a sua interação com o meio envolvente [4, 5].

- **Estrutura Física**

A estrutura física do carvão ativado é composta por átomos de carbono ligados na forma de anéis aromáticos condensados, que constituem as camadas gráficas. Estas camadas estão interligadas por forças de van der Waals e apresentam-se de forma desorganizada (Figura 1) [6]. Estas estão separadas por matéria carbonácea e inorgânica. Durante a etapa de ativação existe a libertação de matéria carbonácea, formando espaços livres entre as camadas. A estrutura porosa é então formada pelos canais resultantes através das regiões gráficas e os interstícios, juntamente com as fissuras internas e paralelas aos planos gráficas, resultando numa elevada área superficial [7].



Figura 1 – Ilustração representativa da estrutura física do carvão ativado (referência 2).

O tamanho dos poros formados pode variar, estando estes divididos em três grandes grupos de acordo com a IUPAC: microporos, mesoporos e macroporos (Figura 2).

Os microporos apresentam dimensões inferiores a 2 nm. Estes contribuem maioritariamente para a capacidade de adsorção do carvão ativado, uma vez que constituem a parte principal da área interna do mesmo. Devido à sobreposição dos potenciais de adsorção das paredes opostas muito próximas, os microporos são preenchidos a pressões relativamente baixas. Os microporos podem ser divididos em duas subcategorias: ultramicroporos (aberturas inferiores a 0.7 nm) e supermicroporos (aberturas entre os 0.7 e 2 nm) [7, 8].

Os mesoporos (aberturas entre 2 e 50 nm) são designados por poros de transição, pois permitem que o adsorvato atinja os microporos, enquanto os macroporos (aberturas entre os 50 nm e os 100 nm) atuam como poros transportadores, pois permitem que o adsorvato alcance os poros mais pequenos no interior do carvão [7, 8].

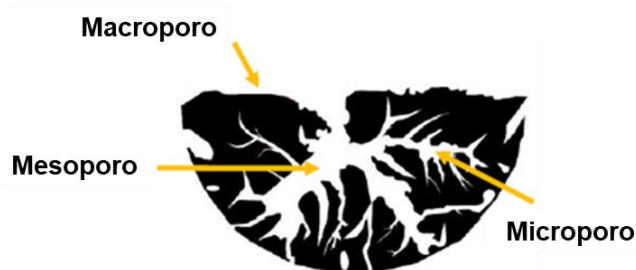


Figura 2 – Representação esquemática dos tipos de poros presentes no carvão ativado (adaptada da referência 4).

A distribuição de tamanho de poros depende das propriedades iniciais do precursor e das condições usadas durante a produção do carvão ativado, nomeadamente, método de ativação e respetivo agente ativante, temperatura e tempo de reação. Desta forma a

diversidade de carvões ativados, com diferentes áreas superficiais, volume e distribuição de poros, é imensa. Porém os carvões podem apresentar propriedades físicas semelhantes e possuir capacidades de adsorção diferentes, como se discutirá no parágrafo seguinte [5, 7, 9].

- **Estrutura Química**

As diferentes capacidades de adsorção de carvões ativados com propriedades físicas semelhantes devem-se à sua química superficial. Os carvões ativados possuem na sua superfície diversos heteroátomos como, oxigênio, hidrogênio, enxofre e nitrogênio, que formam grupos funcionais responsáveis pelas propriedades ácido/base e hidrofílicas/hidrofóbicas dos carvões ativados, como é possível observar na figura 3 [9, 10, 7].

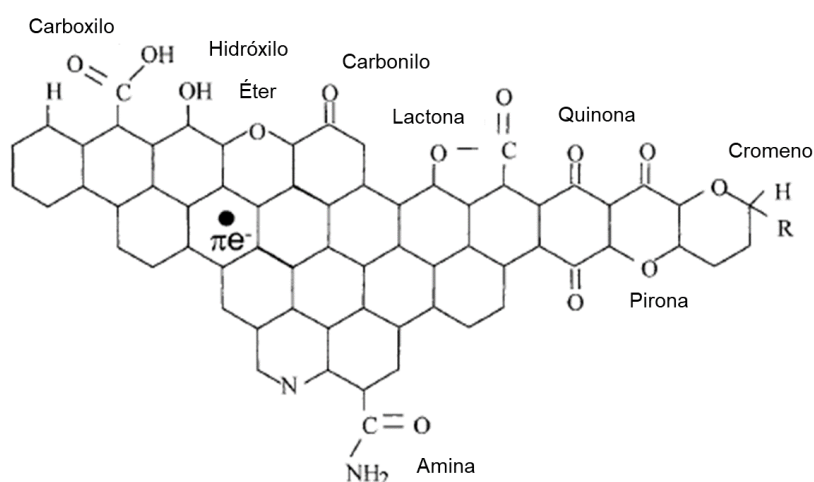


Figura 3 – Representação dos possíveis grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados (adaptada da referência 7).

Os grupos funcionais contendo oxigênio são os mais comuns e abundantes em carvões ativados. Estes grupos podem ser formados durante a preparação do carvão ativado (etapa de ativação) ou ser introduzidos posteriormente através de tratamentos oxidativos. Os grupos funcionais contendo nitrogênio, são também inseridos durante a produção do carvão ativado ou adicionados por tratamentos com diferentes compostos como amoníaco ou ureia [4, 7].

Como referido anteriormente, a presença ou a ausência de grupos funcionais influencia as propriedades ácido/base e hidrofílicas/hidrofóbicas do carvão ativado, sendo este geralmente hidrofóbico. No entanto ao se introduzir grupos polares oxigenados,

promove-se a formação de ligações de hidrogénio entre a água e o oxigénio dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão, aumentando a capacidade hidrofílica do material. Dependendo da aplicação pretendida para o carvão, este aumento da hidrofilicidade pode ou não trazer benefícios. O aumento desta capacidade facilita a impregnação do material durante a preparação de catalisadores, mas quando se pretende realizar a adsorção com soluções aquosas, pode ocorrer o bloqueio do acesso aos microporos devido aos aglomerados de moléculas de água, diminuindo a capacidade de adsorção (Figura 4) [7]. A presença de matéria inorgânica, para além de ter um efeito de massa, também pode alterar a interação entre a superfície do carvão e a molécula a ser adsorvida, uma vez que, esta pode bloquear os poros e adsorver água, devido ao seu carácter hidrofílico, reduzindo a capacidade de reter o adsorvato [11].

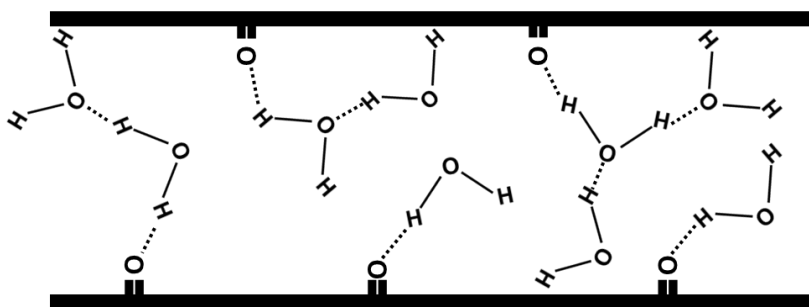


Figura 4 – Esquema representativo do aumento da capacidade hidrofílica no carvão ativado (adaptada da referência 7).

Quanto ao carácter ácido-base, os carvões são materiais anfotéricos, ou seja, apresentam grupos ácidos e básicos na sua superfície. A carga superficial dos carvões ativados depende do pH do meio e das suas características superficiais. Se a carga superficial for negativa, esta deve-se à dissociação dos grupos de carácter ácido, nomeadamente os grupos carboxílicos e fenólicos, enquanto que se a carga for positiva (em carvões sem predominância de grupos azotados), existe alguma incerteza em relação à sua origem, podendo esta resultar de grupos de oxigénio de carácter básico (pironas ou cromenos), ou da existência de regiões ricas em eletrões π dentro das camadas gráficas que atuam como bases de Lewis [4, 5, 12].

1.1.2. Preparação de Carvões Ativados

A ativação é a etapa chave na síntese de carvão ativado, podendo esta ser química ou física. Contudo, dependendo do precursor escolhido, diferentes pré-tratamentos poderão ser realizados, como homogeneização, lavagens e remoção de impurezas, assim como a realização de uma etapa de carbonização/pirólise anterior à ativação

[4, 9]. Na figura 5 encontra-se o esquema geral das principais etapas na produção de carvão ativado.

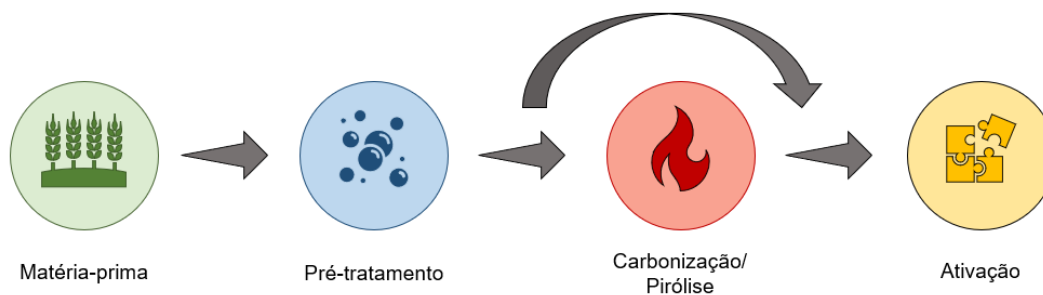


Figura 5 – Esquema geral das principais etapas na produção de carvão ativado.

- **Matéria-Prima**

A produção de carvão ativado pode ser feita a partir de diversos materiais tendo como principal requisito um elevado teor de carbono. Outros requisitos a ter em conta são o teor impurezas, ou seja, matéria inorgânica, presentes no material, pois podem afetar as propriedades finais do carvão ativado produzido [4, 5]. Estes materiais podem ser de origem fóssil (carvão, coque e antracite) [13, 14, 15] ou renovável (madeira, biomassa e resíduos sólidos agrícolas) [16, 17, 18].

Devido à sua disponibilidade e baixo preço, o carvão mineral é um dos precursores mais comuns na produção de carvão ativado [9, 13]. Assim como o carvão, o coque apresenta uma larga disponibilidade no mercado e um elevado conteúdo de carbono, enquanto a antracite trata-se de um carvão com uma elevada razão C/H [9, 15], sendo por isso também usados como precursores de carvão ativado.

Com o aumento da procura de carvão ativado e a necessidade de reduzir o consumo das reservas fósseis, começou-se a recorrer a materiais renováveis, mais baratos, em abundante quantidade, com elevado conteúdo de carbono e baixo teor de matéria inorgânica, nomeadamente biomassa e resíduos agrícolas [18, 17]. A utilização de recursos renováveis promove a diminuição de desperdícios e possibilita a produção de bens, contribuindo assim para uma economia mais circular e processos indústrias mais sustentáveis. A nível de produção industrial, os carvões ativados produzidos a partir de biomassa são geralmente provenientes de recursos como a madeira e a casca de coco [19].

A imensa diversidade de recursos renováveis possibilita a produção de diferentes carvões ativados com propriedades diferentes consoante o seu precursor. Quando

comparados com os materiais obtidos a partir de matérias não-renováveis, estes apresentam um teor de carbono mais baixo e conseqüentemente menores rendimentos, porém o seu baixo custo é um grande contributo para a utilização destes materiais. A elevada quantidade de matéria volátil na biomassa é outra vantagem para a utilização destes materiais, pois permite a produção de carvões ativados altamente porosos [18].

Um dos maiores setores industriais em Portugal é a transformação da cortiça, no entanto, são geradas grandes quantidades de resíduos durante as várias fases de produção e transformação. Este subproduto é essencialmente usado como fonte de energia, devido ao seu baixo valor económico e elevada capacidade calorífica. Pode, por exemplo, ser usado para produção de vapor durante o processamento da cortiça e também têm vindo a ser usados para a produção de carvão ativado [20, 21].

A utilização de carvões ativados produzidos a partir de resíduos de cortiça tem vindo a ser explorada, uma vez que a sua utilização previne a acumulação de resíduos e reduz os custos de produção [22]. Devido às suas características estruturais que a distinguem da madeira e de outros materiais lenhocelulósicos, a cortiça apresenta propriedades fundamentais de um precursor de carvão ativado, permitindo a obtenção de materiais com características texturais comparáveis às dos carvões ativados disponíveis comercialmente [22, 23].

Durante a realização deste trabalho foi usado um carvão ativado preparado a partir de resíduos de cortiça no âmbito de um projeto anteriormente realizado num dos laboratórios onde se realizou este estudo.

- **Pré-tratamento**

Dependendo do precursor selecionado para a produção de carvão ativado, diversos pré-tratamentos podem ser aplicados ao material.

Se o material apresenta uma grande quantidade de impurezas sólidas, este deverá sofrer lavagens com água e/ou soluções ácidas, de maneira a remover qualquer tipo de sujidade e reduzir a matéria mineral. No caso de o precursor apresentar pouca homogeneidade este poderá sofrer peneiração, removendo as impurezas sólidas visíveis.

Quando o precursor escolhido é o coque, é fundamental a realização de um tratamento pré-oxidativo. Para tal o material é exposto durante longos períodos de tempo ao ar, a temperaturas entre os 180-300 °C, promovendo-se desta forma a formação de ligações

cruzadas na estrutura do coque, estabilizando-o e prevenindo a formação de uma fase líquida durante a etapa de carbonização.

Por fim, se for pretendido um determinado tamanho de partículas, o precursor pode ser moído e peneirado até se obter o tamanho de partícula desejado [4, 5, 7].

- **Carbonização/Pirólise**

A etapa de carbonização nem sempre é necessária, ou seja, depende das propriedades do precursor selecionado. Durante a carbonização ocorre o enriquecimento em carbono e começa-se a desenvolver a estrutura microporosa que, no material obtido – carbonizado – é ainda bastante incipiente [4, 7].

Nesta etapa é comum a utilização de dois termos: carbonização e pirólise. Ambos os processos realizam degradação térmica em uma atmosfera inerte, ocorrendo desvolatilização total ou parcial da matéria-prima, porém apresentam objetivos diferentes quando aplicados. A pirólise tem como objetivo a captura de compostos voláteis libertados pelo precursor, estando as condições reacionais focadas para a produção destes, enquanto a carbonização tem como foco as propriedades finais do carbonizado, tais como textura porosa, densidade, dureza, etc., sendo este o termo aplicado quando se trata da etapa inicial quando se pretende produzir carvão ativado [5, 7].

Como referido anteriormente, nesta fase do processo de produção, ocorre a degradação térmica do precursor sob atmosfera inerte, entre 400-600 °C, com o objetivo de promover a desvolatilização e enriquecimento em carbono da matéria-prima [4, 24]. Durante a carbonização ocorre a eliminação de elementos, como o hidrogénio e o oxigénio, produzindo uma estrutura de carbono com uma porosidade rudimentar e com um aumento de aromaticidade, pois os grupos funcionais e cadeias em ponte existentes no precursor, são volatilizados, provocando espaços vazios, os poros [4].

- **Ativação**

A etapa de ativação é a mais importante na produção de carvão ativado, pois é nesta fase que ocorre o desenvolvimento da rede porosa, formam-se novos poros e desenvolvem-se os já existentes. É também nesta fase que a química superficial do carvão ativado é desenvolvida com a introdução dos grupos funcionais na superfície [4, 25].

A ativação pode ser realizada por dois métodos: ativação física/térmica ou ativação química. A ativação física é um processo de dois passos consecutivos, sendo o primeiro passo a carbonização da matéria-prima (etapa mencionada anteriormente) e posteriormente, o passo de ativação. Esta etapa ocorre em atmosfera de gases oxidantes (ar, vapor de água, oxigênio ou dióxido de carbono) e a elevada temperatura (800-1000 °C). Os gases reagem seletivamente com os átomos de carbono desenvolvendo a rede porosa, de acordo com um conjunto de transformações químicas de onde se salientam as equações:



Durante este processo é necessário a remoção de elevadas quantidades de carbono, de forma a possibilitar a formação de uma estrutura com elevada porosidade. A velocidade do processo de ativação é, no entanto, condicionada pelo tipo de precursor e pelo agente ativante selecionado, sendo o ar e o oxigênio os gases mais reativos e o dióxido de carbono o menos reativo. Porém a realização da ativação com dióxido de carbono e vapor de água é mais fácil de controlar, devido ao efeito endotérmico das reações, enquanto o oxigênio e o ar são naturalmente exotérmicos dificultando o controlo das reações [7, 13, 26]. A nível textural, quando a ativação é realizada com dióxido de carbono, o carvão ativado final terá um grande volume de microporos e mais estreitos, enquanto os carvões ativados produzidos por ativação com vapor de água apresentam um maior volume de meso e macroporos [3].

A ativação física não produz resíduos secundários comparado com ativação química, dado que, como se verá mais adiante esta necessita de incorporar substâncias para ocorrer ativação, e implica também uma etapa de lavagem. Porém, a ativação física, tem as suas desvantagens, tais como, rendimentos relativamente baixos, elevada temperatura de ativação e longos tempos reacionais, assim como menores áreas superficiais quando comparados com os carvões ativados preparados por ativação química [25, 27, 28].

Na sua maioria, os carvões ativados disponíveis no mercado são preparados por ativação física com vapor de água [29, 30, 31].

A ativação química trata-se de um processo num único passo, onde o precursor impregnado com um agente ativante como, por exemplo, $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH e K_2CO_3 [32, 33, 34, 35], que é submetido a um tratamento térmico entre 400-900 °C sob

atmosfera inerte. O produto final sofre múltiplas lavagens de forma a remover o excesso de agente ativante e quaisquer produtos reacionais. Neste método de ativação o precursor pode ou não estar carbonizado, uma vez que esta pode ser realizada simultaneamente com a ativação. A impregnação do precursor com o agente ativante pode ser realizada por dois métodos: impregnação em solução ou mistura física [7]. Na figura 6 encontra-se o esquema geral com as etapas principais da produção de carvão ativado pelo método de ativação química.

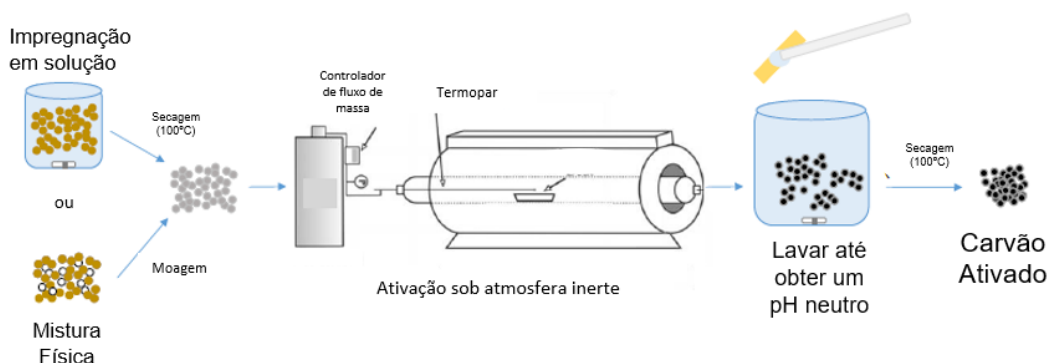


Figura 6 – Esquema geral da produção de carvão ativado pelo método de ativação química (adaptada da referência 4).

O método de impregnação em solução consiste em dispersar o precursor numa solução do agente ativante e de seguida secar a mistura, enquanto no método de mistura física, o precursor é misturado com o agente ativante na forma sólida e triturado de forma a garantir a homogeneidade da mistura final [7].

Devido às suas propriedades de desidratação, os agentes ativantes promovem a formação de ligações cruzadas criando uma matriz rígida pouco suscetível à perda de voláteis e de contrações de volume durante a carbonização, impedindo assim a queima e aumentando os rendimentos de preparação do carvão ativado [9].

O desenvolvimento da estrutura porosa no precursor varia consoante o tipo de agente ativante, sendo a recuperação deste o fator determinante para a viabilidade do processo. A aplicação de $ZnCl_2$ e H_3PO_4 proporciona elevados rendimentos de carvão ativado, mas as suas taxas de recuperação são bastante baixas, apresentado também problemas de corrosão e de contaminação ambiental devido a resíduos de zinco e fósforo e, conseqüentemente, levado ao aumento dos custos associados ao uso destes reagentes [4, 32]. Devido a estes fatores, o uso de outros agentes ativantes, como o KOH, tem vindo a ser cada vez mais considerado. O uso de hidróxidos de metais alcalinos proporciona a produção de carvões ativados com elevada área superficial e porosidade desenvolvida [4, 33]. Carvalho *et al.* [34] verificaram que os carvões ativados produzidos a partir da KOH e K_2CO_3 apresentam ultra e supermicroporos, e que a

produção de carvão ativado por K_2CO_3 é economicamente mais favorável, uma vez que apresenta menor tempo de calcinação e, portanto, um menor consumo de energia. Song *et al.* [35] concluíram que durante a utilização de KOH a elevadas temperaturas, ocorre a formação de potássio na fase metálica, que se liga à estrutura carbonácea provocando posteriormente a gaseificação do carbono e conseqüente libertação de dióxido e monóxido de carbono e hidrogénio.

O método de ativação química apresenta variadas vantagens, nomeadamente as baixas temperaturas (450-850 °C), os tempos reacionais curtos, a porosidade controlada e a obtenção de áreas superficiais elevadas. No entanto, a utilização de agentes corrosivos e os longos processos de lavagem são as suas maiores desvantagens [25].

1.1.3. Tratamentos Oxidativos

Durante o processo de produção de carvão ativado ocorre a libertação de CO_2 , CO e H_2O , diminuído o conteúdo de oxigénio e hidrogénio presente nos materiais. Conseqüentemente o processo de ativação forma uma estrutura de carvão com átomos de carbono muito reativos, que quando expostos ao ar, adsorvem oxigénio e criam grupos funcionais de oxigénio na superfície. No entanto, a quantidade destes grupos superficiais é pequena, uma vez que apenas os átomos de carbono mais reativos conseguem realizar a adsorção do oxigénio à temperatura ambiente [5].

De forma a aumentar a quantidade de grupos funcionais de oxigénio na superfície do carvão ativado, este pode sofrer oxidações, estando estas divididas em duas categorias: oxidação gasosa ou oxidação líquida [10].

A oxidação gasosa ocorre por reação com oxidantes no estado gasoso, como vapor de água, dióxido de carbono, oxigénio e ozono, a temperaturas elevadas. O uso de ar ou oxigénio na oxidação provoca o aumento dos grupos fenólicos e carboxílicos [10]. No entanto, Derylo-Marczewska *et al.* [36] mostraram que no caso de se tratar de ar húmido ocorre a diminuição dos grupos básicos e um ligeiro aumento dos grupos ácidos. Jaramillo *et al.* [37] observaram que a oxidação com ozono sob determinadas condições experimentais (1.5 % (v/v) O_3 ; 300 °C durante 24h e à temperatura ambiente durante 1h), provoca um aumento da quantidade de grupos carboxílicos, porém as características texturais mantêm-se inalteradas. Álvarez *et al.* [38] observaram que na oxidação seca com ozono, sob condições experimentais moderadas (25 °C), ocorre uma diminuição da área superficial e do volume de poros e quando as condições passam a severas (100 °C) dá-se a destruição da matriz textural.

Como mencionado anteriormente, o tratamento oxidativo tem como objetivo o aumento dos grupos ácidos na superfície do carvão ativado, no entanto é possível realizar o processo inverso na presença de hidrogénio ou sob atmosfera inerte (N_2). O tratamento térmico sob uma atmosfera de hidrogénio (processo de redução) provoca a decomposição dos grupos de oxigénio e o conseqüente aumento de basicidade [10]. Quando o tratamento térmico é aplicado sob uma atmosfera inerte, Inal *et al.* [39] e Zhao *et al.* [40] observaram uma redução na heterogeneidade superficial dos carvões ativados, com desaparecimento parcial ou completo das bandas correspondentes à vibração das ligações C=O, C=C e O-H, nos espectros de FTIR.

A oxidação húmida ocorre sob condições reacionais moderadas com soluções ácidas, nomeadamente ácido nítrico, peróxido de hidrogénio, persulfato de amónio, etc. [5]. As informações sobre a oxidação húmida reportadas na literatura não são concordantes. Como iremos observar, existem diversos fatores que afetam o resultado final do tratamento oxidativo. As principais causas para a inconsistência de resultados são o tipo de precursor escolhido (estrutura física e química), o tipo de oxidante, procedimento, condições reacionais (temperatura, pH da solução, tempo de reação e concentração dos oxidantes), assim como a diversidade de métodos de análise usados pelos investigadores [10].

El-Hendawy [41] afirmou que o poder oxidativo do ácido nítrico, do peróxido de hidrogénio e do ar, segue a seguinte ordem: $HNO_3 > H_2PO_4 > Ar$, independentemente da porosidade do carvão ativado. A capacidade de difusão dos oxidantes nos microporos, é afetada pelas condições oxidativas e pode levar à introdução de grupos ácidos, maioritariamente, no interior dos microporos.

Consoante o oxidante usado, assim se promove o aparecimento de um dado tipo de grupos funcionais, como é possível verificar nos seguintes exemplos. Silva *et al.* [42] observaram que quando se realiza o tratamento com H_2O_2 , existe uma maior tendência para a formação de grupos fenólicos, enquanto Zhu *et al.* [43] notaram que com o HNO_3 ocorre a produção de grandes quantidades de grupos carboxílicos na superfície do carvão ativado. É ainda de referir que apesar da oxidação húmida aumentar os grupos ácidos e remover os grupos básicos na superfície do carvão ativado, foi observado que durante a aplicação do tratamento com H_2O_2 ocorreu a formação de novos grupos básicos [44].

Vários estudos têm reportado uma redução de área superficial e de volume poroso quando aplicada a oxidação húmida. As possíveis razões para estes resultados poderão ser, o bloqueio de poros por grupos superficiais de oxigénio e/ou colapso das paredes

dos poros [45, 46, 47, 48]. No entanto, diversos investigadores têm reportado o efeito oposto, com aumentos de área superficial [10]. Por exemplo, Domingo-García *et al.* [49] observaram um aumento na área superficial e no volume mesoporoso, quando expuseram um carvão ativado comercial a tratamentos oxidativos com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e H_2O_2 . Xue *et al.* [50] observaram um aumento na área superficial quando aplicado um tratamento com HNO_3 e H_2O_2 , uma vez que a gaseificação parcial do carbono superficial desbloqueia os poros levando ao aumento da área superficial do carvão ativado.

O tipo de mudanças nas características texturais, como as mencionadas anteriormente, são seriamente afetadas pela extensão da oxidação, podendo estas ser ajustadas ou controladas pela concentração do oxidante, tempo e temperatura de reação [10]. Por exemplo, Moreno-Castilla *et al.* [51] observaram que com o aumento de tempo de oxidação de um carvão ativado com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, a densidade de grupos carboxílicos também aumenta, enquanto a densidade de grupos fenólicos aumenta nos primeiros estágios de oxidação e de seguida diminui, possivelmente pela conversão em lactonas. Barton *et al.* [52] verificaram que a realização da oxidação com HNO_3 sob temperaturas elevadas, levava a um aumento nos grupos ácidos formados. Takaoka *et al.* [53] e Bazula *et al.* [54] observaram que o prolongamento do tempo de oxidação com HNO_3 causa a destruição de mesoporos e/ou microporos.

1.1.4. Aplicações dos Carvões Ativados

Devidos às suas propriedades, como a elevada área superficial, textura porosa e riqueza de grupos funcionais superficiais, os carvões ativados apresentam um grande leque de aplicações, principalmente na catálise e na adsorção de compostos [3]. A sua aplicação como adsorvente pode ser dividida em duas fases: fase líquida e fase gasosa [55]. Na figura 7 encontra-se algumas aplicações do carvão ativado nestas duas fases.

Adsorção em fase líquida	Adsorção em fase gasosa
<ul style="list-style-type: none"> • Remoção de cloro na água potável; • Remoção de matéria orgânica, ozono residual e contaminantes; • Purificação e separação de fármacos; • Controlo de sabor, odor e cor; • Obtenção de água de elevada pureza. 	<ul style="list-style-type: none"> • Recuperação de solventes; • Remoção de gases tóxicos, metais pesados, substâncias nocivas e contaminantes; • Remoção de odores alimentares; • Purificação de dióxido de carbono; • Purificação de ar e gases industriais.

Figura 7 – Indústrias que recorrem à adsorção com carvão ativado, nas fases líquida e gasosa. (adaptada da referência 55).

- **Catálise**

As propriedades físicas e químicas dos carvões ativados, nomeadamente a grande área superficial para a dispersão de fases ativas, a grande variedade de grupos funcionais na sua superfície e a distribuição de tamanho de poros que permite a difusão de reagentes e produtos, permitem a aplicação destes materiais como catalisadores ou suportes de catalisadores.

A sua utilização como catalisador é há muito estudada, e recentemente Xing *et al.* [56] verificaram que utilização de carvão ativado modificado (tratamento oxidativo com H_2O_2 e dopado com melamina ou amoníaco) como catalisador no processo de oxidação húmida catalítica era viável para o pré-tratamento de águas residuais com glifosato (herbicida), realizando a remoção de compostos orgânicos de fósforo e glifosato. Sousa *et al.* [57] prepararam diversos carvões ativados com diferentes propriedades texturais e químicas superficiais e testaram-nos como catalisadores na oxidação de NO. Verificando que os carvões ativados que sofreram tratamento com ácido nítrico e melamina mostram-se os mais ativos na reação de oxidação. Concluindo que a incorporação de grupos de nitrogénio no carvão ativado melhora significativamente a atividade catalítica do mesmo.

No entanto, os carvões ativados como suportes de partículas metálicas não permitem a realização de algumas reações sob determinadas condições, como por exemplo, hidrogenação a temperaturas superior de ca. 427 a 527 °C e oxidações acima de ca. 227 °C. Porém apresentam vantagem sobre outros suportes tradicionais [58, 59]:

- Resistência da superfície a meios ácidos e básicos;
- Modificação da estrutura porosa para obtenção do tamanho de poros desejado;
- Diversidade de morfologias (granulados, pó, fibras, tecidos, *pellets*, etc.);
- Controlo da polaridade e hidrofiliidade através da modificação da química superficial;
- Recuperação da fase ativa do catalisador, através da queima do carvão;
- Baixo custo.

Estas propriedades permitem que o carvão ativado seja explorado em numerosas reações catalíticas, como as que foram mencionadas acima [58].

A dispersão da fase metálica sobre o carvão ativado pode ser realizada por diversos métodos, como por exemplo impregnação, permuta iónica e mistura mecânica manual ou mecanoquímica. No entanto, há vários fatores que influenciam a distribuição do precursor metálico no suporte, tais como, o tipo de metal, o solvente e o pH da solução [9].

O método de impregnação requer que o suporte, neste caso o carvão ativado, entre em contacto com uma determinada quantidade de solução do precursor metálico (normalmente um sal) durante um intervalo de tempo e seja posteriormente calcinado e reduzido. Existem dois tipos de impregnação, por via húmida ou com excesso de solução, sendo que a diferença entre ambas é a quantidade de solução contendo o precursor metálico. Na impregnação por via húmida o volume de solução não excede o volume de poros do suporte, enquanto a impregnação com excesso de solução como o próprio nome indica, é realizada com excesso de solução. O método de permuta iónica é um processo de impregnação com excesso de solução, que permite de forma controlada a troca entre os iões do precursor e o suporte [60].

A mecanoquímica consiste em transformações químicas e físico-químicas produzidas pelo efeito de energia mecânica, que provêm da colisão entre dois materiais sólidos. As colisões são causadas pelas bolas de moagem num moinho de bolas, onde ocorre transferência de energia para o suporte e o precursor. Este método é uma alternativa sustentável e económica, uma vez não necessita de solventes, a formação de resíduos é mínima e a necessidade energética é baixa [61, 62].

A aplicação destes métodos em amostras de carvão ativado que sofreram tratamento oxidativo possibilita uma dispersão da fase metálica mais homogénea [63], ou seja, é necessário criar grupos superficiais ácidos antes de realizar a dispersão das espécies metálicas.

- **Adsorção de compostos**

A elevada urbanização e industrialização que o nosso planeta tem vindo a sofrer ao longo das últimas décadas tem levado a que sejam descartados no meio ambiente diversos contaminantes prejudiciais, não só ao próprio meio ambiente, mas igualmente à saúde humana. Inúmeras técnicas (adsorção, filtração, precipitação e coagulação) são estudadas para a remoção eficiente de contaminantes presentes em baixas concentrações nas águas residuais, entre todas essas técnicas, a adsorção é o método mais *eco-friendly* e económico. O tratamento de águas, tanto do setor urbano como industrial, é uma das principais aplicações do carvão ativado como adsorvente, uma vez que a presença de diversos contaminantes, como metais pesados, compostos orgânicos voláteis, sólidos dissolvidos e suspensos e resíduos orgânicos e inorgânicos, causam efeitos adversos à saúde dos seres-vivos, tornando-se essencial o tratamento de fluxos de águas residuais para que possam ser colocados novamente em recirculação [64].

O processo de adsorção é afetado por diversos fatores tais como a quantidade de carvão ativado usada, o pH e temperatura [3], assim como a estrutura porosa e a área superficial do carvão ativado [65], no entanto a natureza e a concentração dos poluentes também afeta a capacidade de adsorção [66].

Ademiluyi *et al.* [67] verificaram que carvão ativado produzido a partir de resíduos de bambu realizavam uma remoção eficiente de poluentes orgânicos de efluentes industriais. A aplicação de carvões ativados à base de pneus como adsorventes tem se mostrado bastante eficaz: Dimpe *et al.* [68] removeram eficazmente Cd(II) e Pb(II) de afluentes e efluentes de águas residuais de uma ETAR; Li *et al.* [69] verificaram que estes carvões apresentam elevada capacidade de adsorção para a remoção do corante verde malaquita (*malachite green*), quando comparados com outros adsorventes usados. Mestre *et al.* [70] verificaram que a remoção de paracetamol e ibuprofeno era eficaz quando realizada com carvão ativado produzido a partir de resíduos de sisal, no entanto a eficiência da remoção estava dependente do volume de supermicroporos.

Como referido anteriormente um dos carvões ativados usados na realização deste trabalho deriva de resíduos de cortiça, e materiais obtidos a partir desta biomassa têm sido amplamente estudados no tratamento de águas e de efluentes gasosos de forma a remover uma ampla gama de poluentes. De acordo com a literatura, a sua aplicação é essencialmente na remoção de produtos farmacêuticos como, por exemplo, ácido clofíbrico, compostos fenólicos e compostos orgânicos voláteis em fase gasosa. Mestre *et al.* [71] observaram que a combinação de grupos funcionais presentes na superfície

de natureza básica e de microporos de tamanho adequado num carvão ativado derivado da cortiça permite superar a capacidade de adsorção de adsorventes comerciais na remoção de ibuprofeno. Noutro estudo Cabrita *et al.* [72] verificaram que para a adsorção de paracetamol o carvão ativado derivado da cortiça permitia uma maior remoção do poluente e uma cinética de adsorção relativamente mais rápida, quando comparado com adsorventes comerciais. Cardoso *et al.* [21] estudaram a adsorção de várias moléculas representativas de diferentes tipos de compostos orgânicos voláteis e observaram que as quantidades adsorvidas no carvão ativado derivado da cortiça eram idênticas às dos adsorventes comerciais e que as suas propriedades de adsorção seletiva indicavam a presença de propriedades promissoras na separação/reutilização de compostos orgânicos voláteis nocivos.

- **Outras aplicações**

Como mencionado anteriormente, o carvão ativado tem diversas aplicações, sendo algumas delas a captura e armazenamento de gases, e a sua utilização em supercondensadores eletroquímicos.

O armazenamento de dióxido de carbono no carvão ativado é considerado uma das alternativas com maior potencial de armazenamento, uma vez que, o carvão ativado apresenta um baixo custo e pode ser obtido a partir de diversas matérias-primas, sendo muitas delas renováveis e disponíveis à escala global [3].

A utilização de carvão ativado como adsorvente para a captura de CO₂ tem sido reconhecida devido à sua aplicação em baixas temperaturas, elevada área superficial e à presença de microporos, no entanto apresenta limitações quanto à sua capacidade de resposta em condições de elevada temperatura [73]. A superfície química dos carvões ativados também pode afetar a capacidade de adsorção devido à acidez do CO₂ (ácido de Lewis fraco), sendo necessário aumentar as suas propriedades básicas, de forma a melhorar o desempenho de captura, através da neutralização dos grupos oxigenados presentes na superfície, pela introdução de grupos funcionais básicos como enxofre, nitrogénio ou pela impregnação de metais (Mg, Ca, Cu, Ni, Fe, Co e Cr) [74].

Botomé *et al.* [75] observaram que a adição de Cr e Cu ao carvão ativado (produzido a partir de madeira tratada com arseniato de cobre cromado) proporcionou um aumento na capacidade de adsorção de CO₂. Przepiórski *et al.* [76] verificaram que a modificação de um carvão ativado comercial com tratamento de amoníaco aumentava a adsorção de CO₂, devido à presença de ligações C-N e C=N.

Mais recentemente, tem-se estudado a aplicação de carvões ativados em supercondensadores. Os supercondensadores são sistemas de armazenamento de energia, sendo que um dos mecanismos de armazenamento ocorre entre um eletrodo e a interfase do eletrólito, tendo como designação condensador eletroquímico de dupla camada (do acrónimo em inglês, EDLC). Outro mecanismo de armazenamento, nomeadamente, os pseudocondensadores, utilizam transferências de carga (processo Faradaico) que ocorrem na superfície do material do eletrodo [77, 78].

Devido à sua estrutura porosa, elevada área superficial, baixo custo e elevada condutividade elétrica, o carvão ativado tem sido usado como eletrodo negativo nos EDLC [77, 79]. Por outro lado, polímeros condutores e óxido/hidróxidos de metais de transição (MnO_2 , Ni(OH)_2 , etc.), incluindo os nanocompósitos com materiais EDLC, são introduzidos como eletrodo positivo nos pseudocondensadores. A aplicação de MnO_2 tem sido bastante estudada, no entanto este apresenta baixa condutividade elétrica, o que resulta numa baixa estabilidade cíclica o que por sua vez compromete o seu desempenho eletroquímico. De maneira a ultrapassar este problema, são usados como suportes nanomateriais de carbono com elevada condutividade, como o carvão ativado, durante a síntese de MnO_2 . A combinação dos materiais de carbono dos EDLC e as reações de transferência de carga do MnO_2 dos pseudocondensadores permite um melhor desempenho eletroquímico [77].

A distribuição do tamanho de poros do carvão ativado desempenha um papel importante no seu desempenho eletroquímico durante a carga e descarga do supercondensador. Como mencionado anteriormente, os mesoporos funcionam como poros de transição, realizando a difusão iónica, enquanto os microporos são usados para armazenar cargas/energia [80].

Os carvões ativados obtidos a partir de cortiça apresentam um bom desempenho eletroquímico e elevados valores de capacidade elétrica específica, embora baixo quando comparados com os polímeros condutores e óxidos metálicos, expondo potencial como eletrólito neutro aquoso que pode ser explorado para a produção de células eletroquímicas [77].

1.2. Reações de Hidroisomerização e Hidrogenação

Com o intuito de estudar as potencialidades do carvão ativado como catalisador bifuncional, recorreu-se à reação de hidroisomerização de *n*-decano. Posteriormente, foi também explorada a reação de hidrogenação do tolueno a fim de estudar as propriedades hidrogenantes dos centros metálicos imobilizados nas amostras de carvão ativado.

1.2.1. Reação de Hidroisomerização

A reação de hidroisomerização consiste na transformação de alcanos lineares em alcanos ramificados com o mesmo número de carbonos, sendo bastante utilizada na indústria de refinação do petróleo. A sua utilização abrange a transformação de cadeia curtas de *n*-alcanos (C₄-C₇) em *iso*-alcanos com o intuito de aumentar o índice de octano na gasolina, a hidroisomerização de *n*-alcanos de cadeia longa (C₇-C₁₅) de forma a reduzir o ponto de congelamento e a fluidez a baixas temperaturas do diesel e do *jetfuel*, é ainda aplicada na reação de *Fischer-Tropsch* e na transformação de óleo vegetal. A reação de hidroisomerização é também aplicada em alcanos de cadeia longa (> C₁₅), pelo processo de *isodewaxing*, para a obtenção dos isómeros correspondentes, de maneira a diminuir os pontos de solidificação e de fluidez dos óleos lubrificantes [81, 82].

Geralmente, as reações de hidroisomerização ocorrem sobre catalisadores bifuncionais. Estes são formados por centro metálicos, onde ocorre a hidrogenação/desidrogenação, e centro ácidos de *Brønsted* onde sucede a isomerização de cadeia carbonada. A função ácida é fornecida por materiais com matrizes ácidas, como zeólitos, silicoaluminifosfatos, óxidos metálicos e carvão ativado, enquanto a função metálica é fornecida por metais nobres (Pt ou Pd) ou nanopartículas bimetálicas [82, 83].

A hidroisomerização de *n*-alcanos sobre um catalisador bifuncional típico/convencional apresenta as seguintes etapas (Figura 8) [82]:

- Primeiro ocorre a desidrogenação dos *n*-alcanos nos seus intermediários de alceno, nos centros metálicos (1).
- Estes alcenos vão por sua vez se difundir nos microporos do suporte ácido e sofrem hidroisomerização e protonação nos centros ácidos de *Brønsted* (2).
- Após a hidroisomerização, os *iso*-alcenos intermediários sofrem hidrogenação nos centros metálicos, formando os *iso*-alcanos desejados (3).

alcanos multi-ramificados e maximizar a produção de monoramificados, uma vez que, estes são menos suscetíveis a *cracking* [83].

Para que reação de hidroisomerização seja seletiva para os produtos monoramificados tem de ocorrer um equilíbrio entre os centros ácidos e os centros metálicos, ou seja, a razão entre o número de centros metálicos e os centros ácidos. Esta razão foi estudada para valores entre 0.02 e 1.5 % (m/m) de platina no zeólito HY, durante a hidroisomerização do *n*-decano, tendo se obtidos as seguintes conclusões:

Quando as reações ocorrem em catalisadores com uma razão inferior a 0.03, os centros ácidos são pouco ativos e a desativação do catalisador é rápida, ocorrendo em simultâneo a hidroisomerização como o *hydrocracking*.

Com razões entre 0.03 e 0.17, apesar de a atividade dos centros ácidos ser a máxima, o catalisador é pouco estável, uma vez que a distância entre dois centros ácidos é grande. Isto provoca contínuas transformações nos alcenos antes da hidrogenação, originando isómeros biramificados e produtos de *cracking*.

Razões superiores a 0.17 apresentam atividade máxima dos centros ácidos e desativação do catalisador lenta, com transformações que seguem a ordem mono, bi e multi-ramificados e por fim os produtos de *cracking* [83, 85].

A figura 10 resume os efeitos da razão entre o número de centro metálicos e centro ácidos sobre a reação de hidroisomerização de *n*-decano.

n_M/n_A	< 0.03	0.03-0.17	> 0.17
Atividade	Baixa	Máxima	Máxima
Estabilidade	Baixa	Média	Alta
Esquema Reacional	$\begin{array}{c} \rightleftharpoons M \\ n-C_{10} \rightleftharpoons B \\ \rightleftharpoons C \end{array}$	$n-C_{10} \rightleftharpoons (M;B) \rightarrow C$	$n-C_{10} \rightleftharpoons M \rightleftharpoons B \rightarrow C$

M - monoramificados; B - bi-ramificados; C - produtos de *cracking*

Figura 10 – Esquema do efeito da razão entre o número de centros metálicos e os centros ácidos sobre a reação de hidroisomerização (adaptada da referência 83).

Fernandes *et al.* [63] exploraram as potencialidades de utilizar platina dispersa em dois carvões ativados com propriedades texturais diferentes, como catalisadores bifuncionais na reação de hidroisomerização de *n*-decano. Estes autores observaram que o carvão ativado mesoporoso possuía uma atividade hidrogenante elevada, pois devido à sua mesoporosidade havia um maior fluxo de *n*-decano dentro dos poros. No entanto, apesar de todos os catalisadores preparados apresentarem conversões e distribuição de produtos idênticas, o catalisador preparado a partir de um carvão ativado

microporoso após ser submetido a um tratamento oxidativo, apresentava uma maior produção de isômeros monoramificados.

1.2.2. Reação de Hidrogenação

A reação de hidrogenação é considerada uma reação modelo para a caracterização da função metálica de catalisadores [86]. Esta reação envolve o aumento da razão H/C através da adição de hidrogênio por fontes externas e a saturação de hidrocarbonetos insaturados, como por exemplo olefinas e aromáticos [87, 88].

Giraldo *et al.* [89] estudaram a influência de diferentes precursores dos complexos metálicos ($\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , NiCl_2 e BaSO_3) suportados em carvão ativado na reação de hidrogenação de antraceno. Os resultados mostraram que os catalisadores preparados apresentavam elevadas conversões e seletividade em relação aos produtos da reação, sendo que o catalisador que apresentou maior conversão (> 99 % a 280 °C) foi preparado com NiCl_2 e o com menor conversão (97.7 % a 280 °C) foi preparado com BaSO_3 .

Fuente *et al.* [90] estudaram a reação de hidrogenação da acetona utilizando como suporte da platina dois carvões ativados e dois precursores metálicos. Os autores observaram que os catalisadores preparados com carvão ativado apresentavam uma maior seletividade quando comparados com catalisadores preparados com alumina. Foi também observado que as propriedades texturais dos suportes apresentam uma grande influência nas propriedades finais do catalisador, nomeadamente na atividade devido à área superficial e ao tamanho de poros.

No presente trabalho foi realizada a hidrogenação do tolueno, esta reação possui um único produto, o metilciclohexano. Na figura 11 encontra-se o esquema reacional da reação de hidrogenação do tolueno.

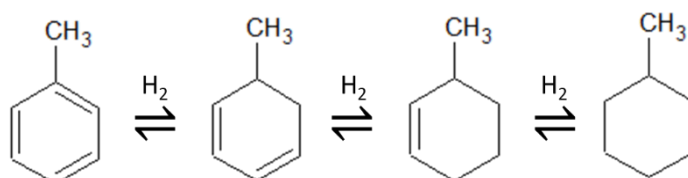


Figura 11 – Esquema reacional da reação de hidrogenação do tolueno (adaptado da referência 86).

Inicialmente considerava-se que esta reação catalítica dependia unicamente da função metálica do catalisador, mas posteriormente verificou-se que na presença de suportes

ácidos, a atividade catalítica era maior, devido à presença de hidrogênio na interface metal-ácido, fenômeno denominado por *spilled over* de hidrogênio, e que permite a adsorção das moléculas aromáticas nos centros ácidos através de ligações C-H [86, 91]. Williams *et al.* [92] verificaram que para a interação entre as partículas metálicas e o suporte ser eficiente é necessário que haja centros ácidos de Lewis acessíveis, enquanto o aumento na atividade catalítica está relacionado com a baixa energia aparente de ativação, consequência da forte adsorção do substrato. Os autores do estudo concluíram que, a razão para a interação do substrato ser mais forte com as partículas metálicas quando há um aumento da acidez do suporte, deve-se à necessidade de as partículas metálicas aceitarem elétrons por parte das moléculas de reagente. A capacidade de aceitar elétrons é maior quando menor for a densidade eletrônica da partícula metálica, pelo que quando esta densidade eletrônica se “esgota” os centros ácidos presentes no suporte passam a possuir uma maior taxa de adsorção das moléculas.

No entanto, quando a reação ocorre com catalisadores zeolíticos, o aumento da acidez do suporte das partículas metálicas promove reações indesejáveis de *cracking* e consequente desativação do catalisador devido a formação de coque [93].

Uma vez que a reação de hidrogenação de aromáticos é exotérmica, existem limitações no equilíbrio termodinâmico quando realizada em temperaturas elevadas [91]. No caso da hidrogenação de tolueno, foi adicionado *n*-hexano de modo a limitar os efeitos térmicos da reação, uma vez que a presença deste permite controlar a temperatura do leito catalítico sem interferir com a reação de hidrogenação [86].

O presente trabalho teve como objetivos avaliar as potencialidades de amostras de carvão ativado de diferentes origens para serem usados como catalisadores. Numa primeira etapa pretende estudar-se o comportamento como catalisadores bifuncionais na reação de hidroisomerização de alcanos de cadeia longa, usando o *n*-decano como molécula modelo. Neste caso o suporte fornece os centros ácidos necessários para a reação e as partículas de Pt introduzidas por diferentes métodos atuam como centros metálicos. Será também explorado o comportamento como suportes de catalisadores metálicos na reação de hidrogenação do tolueno onde a Pt introduzida atua como catalisador monofuncional metálico.

As quatro amostras de carvões ativados industriais foram fornecidos pela empresa Ingevity, empresa norte americana cuja atividade está centrada principalmente em dois campos: produção de compostos químicos e polímeros e síntese de materiais de alto desempenho (e.g., carvão ativado) [94]. A última amostra obtida a partir de cortiça foi preparada em laboratório (Laboratório do Grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa) a partir de resíduos de cortiça, fornecidos pela empresa Amorim Cork Insulation [95].

Capítulo 2

Parte Experimental

2. Parte Experimental

Como referido anteriormente, quatro das cinco amostras de carvão ativado usadas neste trabalho foram disponibilizadas pela empresa Ingevity. A quinta amostra foi preparada em laboratório a partir de resíduos de cortiça, fornecidos pela empresa Amorim Cork Insulation. As amostras fornecidas pela empresa Ingevity foram ativadas com ácido fosfórico e apresentam propriedades diferentes, como é possível observar na Tabela 1. Por motivos de confidencialidade a empresa denominou cada uma delas por A, B, C e D, nomenclatura que se irá manter ao longo deste trabalho.

Tabela 1 – Propriedades dos carvões ativados industriais fornecidos de acordo com os dados disponibilizados pela empresa Ingevity (Verificar o Anexo IV).

Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Volume de Poros (cm ³ /g)	pH	Número de lodo (mg/g)	Tamanho de Partícula (d ₅₀ , μm)
A	2000-2400	1.4-1.6	4-6.1	>1200	30-40
B	1400-1800	1.1-1.3	4-6.4	>1000	30-40
C	1400-1600	1.1-1.4	1.5-3	>900	-----
D	1900	1.3	5.6	>1100	13.5

A amostra preparada em laboratório a partir de resíduos de cortiça foi ativada com vapor de água. As propriedades texturais deste material já se encontram publicadas pelos investigadores Mestre *et al.* [96], pelo que não será realizada nova caracterização. Na Tabela 2 encontram-se os valores dos parâmetros texturais e pH_{PZC} da amostra que neste trabalho será denominada por S.

Tabela 2 – Propriedades texturais e pH_{PZC} da amostra preparada em laboratório (valores retirados da referência 96).

Amostra	pH _{PZC}	A _{BET} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
S	≥ 11	750	0.60	0.28	0.22

2.1. Caracterização das Amostras de Carvão Ativado

Apesar de a empresa ter enviado a listagem das propriedades das amostras fornecidas optou-se por fazer a caracterização de alguns materiais selecionados usando as técnicas disponíveis em laboratório.

2.1.1. Adsorção de N₂ a -196 °C

Os ensaios consistem na obtenção dos dados para conseguir a isotérmica de adsorção-desadsorção de N₂ a -196 °C, ou seja, a representação da quantidade de N₂ adsorvido na superfície do material com o aumento da pressão relativa. A partir dos dados experimentais obtidos é possível determinar os parâmetros texturais característicos das amostras, nomeadamente, a área superficial específica, volume microporoso e mesoporoso.

Para a realização dos ensaios a célula e a amostra são previamente pesadas, individualmente e em conjunto, sendo usado aproximadamente 65 mg de amostra. Posteriormente, a amostra é desgaseificada a 120 °C durante 17 horas sob vácuo (aproximadamente 10⁻² Pa), de maneira a assegurar a remoção de possíveis impurezas adsorvidas na amostra.

Os ensaios foram realizados no equipamento automático Micromeritics ASAP 2010 (Figura 12) do Laboratório do Grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL).



Figura 12 – Equipamento automático usado na realização dos ensaios de adsorção de N₂ a -196 °C.

2.1.2. pH no ponto de carga zero (pH_{PZC})

Com o intuito de caracterizar a acidez das amostras fornecidas recorreu-se à determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}). Para tal são preparadas suspensões de cada um dos carvões (100 mg) com água desionizada do Tipo I e posteriormente são realizadas adições de água de desionizada para variar a

percentagem mássica de carvão ativado na suspensão, 10, 8, 6 e 4 %, respetivamente (Figura 13).

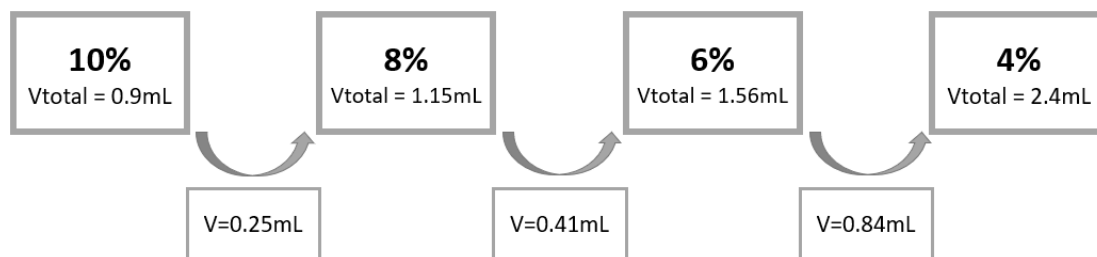


Figura 13 – Esquema representativo dos volumes totais e volumes adicionados à suspensão de carvão ativado em água, na determinação do pH_{pzc} .

A água desionizada adicionada foi previamente fervida e desarejada com N_2 . Após cada adição a suspensão foi desarejada com N_2 para eliminar a presença de CO_2 e permaneceu sob agitação à temperatura ambiente durante 24 horas com o recipiente bem fechado. Passadas 24 horas o pH foi medido com o auxílio de um eletrodo (Symphony SP70P).

2.1.3. Termogravimetria

A termogravimetria permite observar o efeito da temperatura na variação de massa, sendo que a amostra é submetida a um programa de temperatura e atmosfera controlados. O programa de temperatura usado correspondeu a um aumento dos 25 °C até aos 600 °C com uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min, sob uma atmosfera de N_2 .

As análises foram realizadas no equipamento Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer TGA 7 do Laboratório de Energética Molecular do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL).

2.1.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Com o intuito de obter informação em relação aos grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados recorreu-se à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

As pastilhas de KBr foram preparadas com uma razão KBr/AC de 100, e analisadas no equipamento Nicolet 6700 na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL).

Os resultados recolhidos pelo programa Omnic, com um número de *scans* de 128, uma resolução de 4 cm^{-1} e um detetor DTGS/TEC (região $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$).

2.1.5. Microscopia Eletrónica de Transmissão

O estudo da dispersão das partículas metálicas, ou seja, das partículas de platina, realizou-se por microscopia eletrónica de transmissão vulgarmente referida pela sua sigla em inglês, TEM (Transmission Electron Microscopy).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Microscopia do Instituto Superior Técnico num microscópio eletrónico de transmissão Hitachi modelo H-8100 (200 kV).

2.2. Tratamento Oxidativo das Amostras de Carvão Ativado

2.2.1. Tratamento Oxidativo com Ácido Nítrico

Com o propósito de alterar a química superficial dos carvões através da introdução de um maior número de grupos de oxigénio na superfície, recorreu-se a um tratamento oxidativo com ácido nítrico (HNO_3).

Com base no procedimento descrito por Ania *et al.* [97], o tratamento oxidativo foi realizado com ácido nítrico em duas concentrações diferentes, 21 e 65 % (m/m). A 1.5 g de carvão adicionou-se 13 mL da solução de HNO_3 e aqueceu-se a mistura durante 30 minutos (*ca.* $100\text{ }^\circ\text{C}$) sob agitação, o tratamento foi realizado na *hote* devido à libertação de gases. Após esse intervalo de tempo a mistura foi diluída e permaneceu sob agitação vigorosa durante 10-15 minutos. De seguida a mistura obtida foi filtrada, tendo-se em seguida procedido a múltiplas lavagens com água destilada até se obter um pH neutro. Por fim o carvão foi recolhido através do arrastamento com água destilada e colocado na estufa até evaporação total da água.

2.3. Introdução da Platina

De maneira introduzir a função metálica no catalisador, foi introduzido 1 % (em massa) de platina nas amostras de carvão ativado, sendo esta inserida através de quatro métodos: mistura mecânica (MM), impregnação (IM), permuta iónica (PI) e mecanoquímica (MC).

2.3.1 Mistura Mecânica

Para a preparação de um catalisador Pt/Carvão Ativado por mistura mecânica recorreu-se a alumina com 1 % (m/m) de platina ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$), ou seja, de forma a introduzir 1 % de platina na amostra de carvão foram pesadas quantidades iguais de cada componente, respetivamente, cerca de 250 mg de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e 250 mg de amostra de carvão ativado.

Posteriormente foram realizadas três etapas de moagem e duas de prensagem, intercaladas. A moagem foi realizada num almofariz de ágata, tendo cada moagem tido a duração de cerca de 5 minutos, a prensagem foi realizada duas vezes, permanecendo a amostra na prensa durante 5 minutos a uma pressão de cerca de duas toneladas. O processo de mistura mecânica foi finalizado com uma etapa de moagem.

2.3.2. Impregnação

No método de impregnação a introdução de platina foi realizada usando cloreto de tetraaminoplatina ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Para se obter 1 % de platina no material, calculou-se que seriam necessários 8.6 mg de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para 0.5 g de carvão, sendo que este valor corresponde a 5 mg de platina. O $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pesado foi dissolvido em 5 mL de água destilada e adicionada à amostra de carvão ativado. A mistura manteve-se sob agitação durante aproximadamente 20 horas, posteriormente a amostra foi colocada na estufa a 100 °C, até secagem total da mesma.

2.3.3. Permuta Iónica

Nesta técnica recorreu-se também ao cloreto de tetraaminoplatina ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como fonte de platina.

Como anteriormente calculou-se que para 1 g de carvão seria necessário 17.2 mg de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para garantir 1 % de platina no catalisador. Preparou-se uma suspensão com 1 g de carvão e 100 mL de água destilada e uma solução de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com 13.3 mL de água destilada.

A solução de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi inserida numa bureta e adicionada gota-a-gota muito lentamente à suspensão, estando esta sob forte agitação. Após conclusão da adição da solução de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a suspensão ficou sob agitação aproximadamente 4 horas à temperatura ambiente, posteriormente a solução foi filtrada e seca na estufa a 100 °C.

2.3.4. Mecanoquímica

Neste método a introdução de platina foi recorreu-se ao cloreto de tetraaminoplatina ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Para se obter 2 % de platina no material, calculou-se que seriam necessários 0.017 mg de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para 0.15 g de carvão (massa correspondente a 1/3 do volume do vaso do moinho de bolas).

O cloreto de tetraaminoplatina e a amostra de carvão ativado foram introduzidos no vaso de aço inoxidável com um volume de 1.5 mL com duas bolas de aço inox de 5 mm de diâmetro. O processo ocorreu durante 1 hora com 498 rpm (8.3 Hz) e à temperatura ambiente.

O processo foi realizado num moinho de bolas VWR-Star-Beater no Laboratório do Grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL).

Na Tabela 3 encontram-se a listagem de todas as amostras preparadas e respetiva designação.

Tabela 3 – Listagem de amostras preparadas.

Nome da amostra	Amostra	Tratamento oxidativo (%(m/m) HNO_3)	Métodos de Introdução de platina
B_MM	B	x	Mistura mecânica
B_IM	B	x	Impregnação
B_PI	B	x	Permuta iónica
B_MC	B	x	Mecanoquímica
B65_IM	B	65	Impregnação
B21_IM	B	21	Impregnação
D_IM	D	x	Impregnação
D65_IM	D	65	Impregnação
D21_IM	D	21	Impregnação
S65_IM	S	65	Impregnação

2.4. Pré-tratamento dos Catalisadores

2.4.1. Calcinação sob fluxo de N₂

Este pré-tratamento foi aplicado a todas as amostras preparadas por impregnação e permuta iónica, tendo como objetivo a remoção de água e dos ligandos NH₃ provenientes do precursor metálico, Pt(NH₃)₄Cl₂.H₂O.

As amostras passaram por um aquecimento até aos 400 °C (perfil térmico na Figura 14) sob um fluxo de N₂ de 12 L/h por grama de catalisador. Ainda sob um fluxo de N₂ a amostra arrefece e após atingir uma temperatura inferior a 100 °C é retirada do forno.

O processo de calcinação foi efetuado num forno tubular vertical (Termolab), com um controlo de temperatura realizado por um controlador PID (Shimaden FP21), recorrendo a um reator de leito fixo com uma placa porosa.

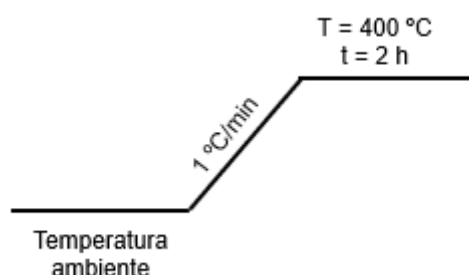


Figura 14 – Perfil térmico aplicado na calcinação dos catalisadores.

2.4.2. Redução sob fluxo de H₂

Assim como no pré-tratamento anterior, a redução foi apenas realizada às amostras preparadas por impregnação e permuta iónica, com o propósito de reduzir os iões de platina à sua forma metálica neutra.

A redução foi realizada *in situ*, imediatamente antes do ensaio catalítico, sendo que a amostra sofre um aquecimento até aos 400 °C com um perfil térmico esquematizado na figura 15, sob um fluxo de hidrogénio de 6 L/h por grama de catalisador.

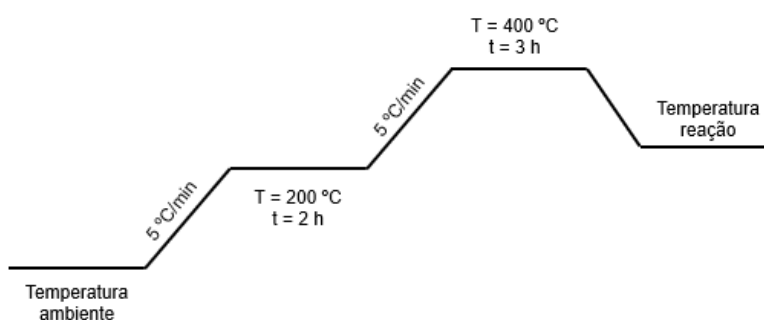


Figura 15 – Perfil térmico aplicado na redução dos catalisadores.

2.5. Hidroisomerização do *n*-decano

Os catalisadores sintetizados foram testados na reação de hidroisomerização de *n*-decano para avaliar as suas potencialidades como catalisadores bifuncionais.

A reação é realizada com 200 mg de catalisador e em diversas condições, efetuando-se estudos a diferentes temperaturas e com diferentes razões molares de $H_2/n-C_{10}$, na Tabela 4 encontram-se todas as condições estudadas.

Tabela 4 – Listagem dos catalisadores e respectivas condições reacionais.

Catalisador	Temperatura (°C)	WHSV (h ⁻¹)	Razão $H_2/n-C_{10}$
Pt/B_MM	320	10.95	2 e 4
Pt/B65_MM			
Pt/B21_MM			
Pt/B_IM	320	10.95	2 e 4
		6.57	4, 7 e 14
	350	6.57	4, 7 e 14
Pt/B65_IM	320	10.95	2 e 4
	350		
Pt/B21_IM	350	6.57	4, 7 e 14
Pt/B_PI	320	10.95	2 e 4
Pt/D_MM	320	10.95	2 e 4
Pt/D65_MM			
Pt/D_IM	320	10.95	2 e 4
		6.57	4, 7 e 14
	350	6.57	4, 7 e 14
Pt/D65_IM	320	6.57	4, 7 e 14
	350		
Pt/D21_IM	320	6.57	4, 7 e 14
	350		
Pt/S65_IM	320	6.57	7
	350		

A reação ocorreu num forno tubular (*Termolab*), onde a temperatura foi controlada por um controlador PID (*Shimaden FP21*). No interior do forno introduziu-se um reator de leito fixo em *pyrex* com uma placa porosa, onde se coloca o catalisador, e um fosso termométrico, onde foi acomodado um termopar (tipo K) que permite registar a temperatura junto ao leito catalítico.

O efluente do reator é coletado numa válvula de amostragem de alta temperatura (*Valco*) e injetado automaticamente no cromatógrafo gasoso (*Hewlett-Prackard 6890*)

equipado com uma coluna capilar *CP-Sil5 CB* com 50 m de comprimento, 0.33 mm de diâmetro interno e um enchimento de dimetilpolisiloxano, a uma temperatura de injeção de 250 °C, onde é realizada a separação dos produtos obtidos pela hidroisomerização. Estes são de seguida arrastados pelo gás de arraste (N₂) para um detetor de ionização de chama (FID) a 275 °C, sendo que o sinal proveniente é, posteriormente, integrado através do *software* HP Chemstation. Na figura 16 encontra-se a instalação usada durante os ensaios de hidroisomerização de *n*-decano.

Os catalisadores testados passam a ter a extensão U (exemplo, Pt/(Amostra)_IM_U).



Figura 16 – Instalação usada na realização dos ensaios de hidroisomerização de *n*-decano.

2.6. Hidrogenação do tolueno

De forma a estudar a potencialidade destes materiais como suportes para partículas metálicas foi realizada a reação modelo de hidrogenação de tolueno.

A reação é realizada com 50 mg de catalisador à temperatura 150 °C e com a duração de 50 minutos. A razão da mistura *n*-hexano/tolueno é de 5.3 com um débito de 4.8 mL/h e uma razão molar H₂/tolueno de 40.

Assim como na reação de hidroisomerização, esta reação ocorreu num forno tubular (*Termolab*), onde a temperatura foi controlada por um controlador PID (*Shimaden FP21*). No interior do forno introduziu-se um reator de leito fixo em *pyrex* com uma placa

porosa, onde se coloca o catalisador, e um fosso termométrico, onde foi acomodado um termopar que permite a leitura da temperatura junto ao leito catalítico. No caso desta reação o efluente é recolhido num vaso coletor em vidro onde ocorre a condensação do efluente devido à presença de gelo que rodeia o recipiente de recolha. As amostras são recolhidas em frascos estanques a tempos pré-definidos e guardados no frigorífico até ser feita a injeção no cromatógrafo gasoso usando uma microseringa (*Agilent*).

Na figura 17, encontra-se a montagem usada durante a realização dos testes catalíticos. Durante a reação foram realizadas diversas recolhas nos tempos estipulados (6, 10, 17, 25, 35 e 50 minutos). Importante realçar que este processo de recolha é cumulativo e que a análise destas ocorrer *a posteriori*.

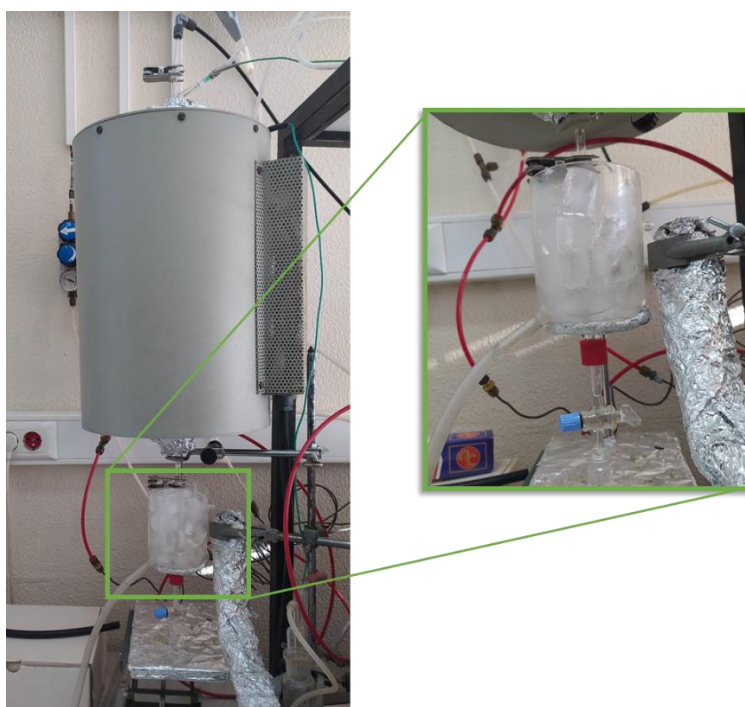


Figura 17 – Instalação usada na realização dos ensaios de hidrogenação do tolueno.

As amostras recolhidas foram injetadas num cromatógrafo gasoso (*Hewlett-Packard 6890* equipado com uma coluna capilar *CP-Sil5 CB* com 50 m de comprimento, 0.33 mm de diâmetro interno e um enchimento de dimetilpolisiloxano), a uma temperatura de injeção de 250 °C, onde é realizada a separação e identificados os reagentes e o produto da reação de hidrogenação do tolueno. Estes são de seguida arrastados pelo gás de arraste (N_2) para um detetor de ionização de chama (FID) a 275 °C, sendo que o sinal proveniente é posteriormente integrado através do *software HP Chemstation*.

Os catalisadores testados passam a ter a extensão T (exemplo, Pt/(Amostra)_IM_T).

Capítulo 3

Apresentação e Discussão de Resultados

3. Apresentação e Discussão de Resultados

No decorrer deste trabalho foram realizados ensaios com diversas técnicas de caracterização, no entanto estas não foram aplicadas a todas as amostras. Inicialmente foi realizada a caracterização textural e a análise às propriedades ácido/base das quatro amostras de carvão industrial. A partir da informação recolhida verificou-se que a nível textural as quatro amostras eram bastante idênticas, tendo sido selecionadas duas delas, nomeadamente, as amostras B e D, que devido aos seus volumes micro e mesoporoso pareceram promissoras para a preparação dos catalisadores de Pt suportada. Após os testes catalíticos com os catalisadores preparados a partir das amostras B e D, verificou-se a necessidade de realizar um tratamento oxidativo dos carvões. Posteriormente foi também considerada, como suporte para as partículas de Pt, uma amostra preparada a partir de cortiça, amostra S. Por estes motivos, algumas das técnicas de caracterização não foram realizadas, nem em todos os catalisadores frescos, nem em todas as amostras usadas nos testes catalíticos, tendo-se selecionado, na maioria dos casos, a amostra B e respetivas amostras com tratamento oxidativo (B21 e B65) para uma caracterização mais aprofundada e, deste modo, obter um melhor entendimento dos resultados catalíticos.

3.1. Caracterização das amostras

3.1.1. Caracterização Textural

As características texturais dos carvões são estudadas com o auxílio das isotérmicas de adsorção de N₂ a -196 °C. Através destas é possível determinar diversos parâmetros, como a área superficial específica através do método de Brunauer, Emmet e Teller (BET) e os volumes microporosos e mesoporoso através do método α .

- **Isotérmicas de Adsorção de N₂**

A análise das isotérmicas de adsorção permite obter uma informação mais detalhada das propriedades texturais dos materiais em estudo. Através da análise da configuração da isotérmica é possível relacioná-la com as características porosas do material, a partir da classificação da IUPAC (2015) [8].

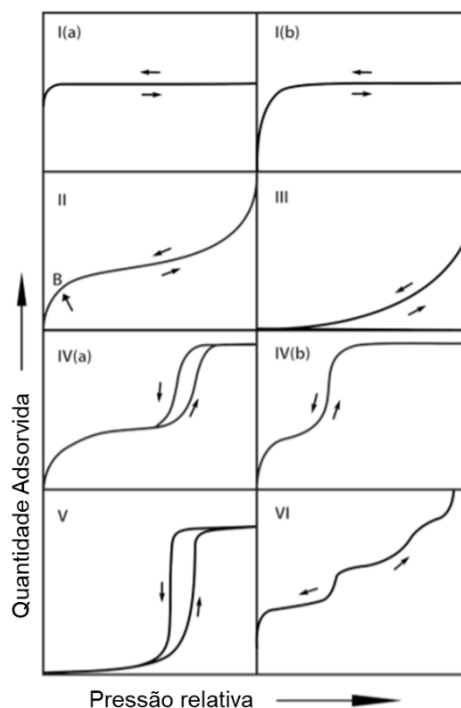


Figura 18 – Classificação das isotérmicas de adsorção (adaptada da referência 8).

A isotérmica do Tipo I é obtida em materiais microporosos com superfícies externas relativamente reduzidas. Este tipo de isotérmica é concava em relação ao eixo das pressões relativas, sendo que o declive desta permite retirar conclusões sobre a microporosidade do material. Ou seja, quanto o material possui apenas microporos muito estreitos (ultramicroporos) o seu preenchimento ocorre a valores de pressão relativa baixos e obtém-se uma isotérmica do Tipo I(a). Enquanto materiais com microporos mais largos (supermicroporos) e mesoporos estreitos ($< \sim 2.5$ nm) apresentam isotérmicas do Tipo I(b).

Este tipo de isotérmicas apresenta uma zona planar quando o valor da quantidade adsorvida fica constante, atingido um valor limite, correspondendo à formação da monocamada. Este valor limite depende do volume de microporos acessíveis.

O Tipo II traduz adsorção física em sólidos não porosos ou macroporos, sendo a configuração resultado da adsorção ilimitada em multicamada a elevadas pressões relativas. O ponto B presente na figura 18 é considerado indicativo do preenchimento da monocamada e início da formação da multicamada. Geralmente a espessura da multicamada aumenta ilimitadamente quando a pressão relativa é igual a 1 [8].

A isotérmica do Tipo III apresenta uma configuração convexa em relação ao eixo das pressões relativas, indicando que se trata de uma adsorção menos energética, pois as interações adsorvente-adsorvato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas

encontram-se agrupadas em locais favoráveis na superfície de um material não poroso ou macroporoso. Comparada com uma isotérmica do Tipo II, a quantidade adsorvida permanece finita à pressão de saturação ($p/p^0=1$) [8, 26].

O Tipo IV ocorre em materiais mesoporosos, onde a adsorção é determinada pelas interações adsorvente-adsorvato e pelas interações entre as moléculas no estado condensado. Inicialmente a configuração desta é idêntica ao do Tipo II, no entanto é seguida pela condensação do adsorvato nos poros, ou seja, no poro o gás usado condensa numa fase semelhante ao estado líquido à pressão (p) que é menor que a pressão de saturação (p^0) do estado líquido. Este tipo de isotérmica tem como característica a formação de um patamar final de saturação com comprimento variável, a pressões relativas elevadas.

A isotérmica do Tipo IV(a) apresenta um ciclo de histerese (não ocorre sobreposição das curvas de adsorção e de desadsorção). Tal ocorre quando a largura dos poros excede a largura crítica estabelecida pelos sistemas de adsorção e pela temperatura, por exemplo para a adsorção de N_2 em poros cilíndricos a -196.15 °C a histerese ocorre para poros com larguras superiores a ~ 4 nm. Quando o material possui mesoporos de largura menor ocorrem isotérmicas do Tipo IV(b), que são completamente reversíveis.

As isotérmicas do Tipo V são semelhantes às do Tipo III na gama de pressões relativas baixas, devendo-se a interações fracas entre o adsorvente e o adsorvato. No entanto quando as pressões relativas são elevadas o agrupamento molecular é seguido pelo preenchimento dos poros. Este tipo de isotérmicas é comum na adsorção de água em materiais microporosos e mesoporos hidrofóbicos.

As isotérmicas do Tipo VI apresentam uma configuração camada-por-camada, ou seja, a adsorção ocorre numa superfície não porosa altamente uniforme camada a camada. A altura de cada camada é representativa da capacidade de adsorção da mesma, enquanto a nitidez do degrau depende do sistema de adsorção e da temperatura [8].

- **Método de Brunauer, Emmet e Teller (BET)**

O método de Brunauer, Emmet e Teller tem por base a determinação da quantidade de gás adsorvente (N_2) necessária para a formação de uma monocamada completa e através da equação BET (Equação 4) [98]. Este valor permite estimar a área superficial específica (A_{BET}), no entanto esta área não reflete a área superficial interna verdadeira. Este parâmetro permite verificar as alterações na superfície específica do carvão ativado ao longo dos estudos realizados.

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad (4)$$

A equação BET encontra-se na forma linear ($y = a + bx$), apresentado como ordenada na origem $\frac{1}{n_m C}$ e como declive $\frac{C-1}{n_m C}$. O parâmetro n_m é a quantidade de gás adsorvido numa monocamada, n_a é a quantidade de gás adsorvido à pressão relativa $\left(\frac{p}{p_0}\right)$ e C é um parâmetro indicativo da força de interação entre o adsorvente e o adsorvato [99].

Os parâmetros n_m e C são determinados pelas equações seguintes (Equação 5 e Equação 6, respetivamente).

$$n_m = \frac{1}{a + b} \quad (5)$$

$$C = \frac{b}{a} + 1 \quad (6)$$

Após a determinação do parâmetro n_m é então possível determinar a A_{BET} , através da equação 7 [98],

$$A_{BET} = n_m a_m N \quad (7)$$

onde a_m é a área ocupada por uma molécula de gás adsorvente, em particular de uma molécula de N_2 , sendo este valor de 0.162 nm^2 (N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$), e N é o número de Avogadro ($N = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Recorrendo aos dados da isotérmica de adsorção da amostra B, procedeu-se a aplicação do método da seguinte forma:

A aplicação da equação BET deve ser limitada ao intervalo de pressões relativas onde o termo $n_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)$ aumenta continuamente com o $\frac{p}{p_0}$ [99].

Os termos são calculados a partir dos dados da isotérmica de adsorção e obteve-se a seguinte representação gráfica do termo $n_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)$ em função de $\frac{p}{p_0}$ (Figura 19). A partir desta selecionou-se o intervalo que corresponde à condição referida anteriormente.

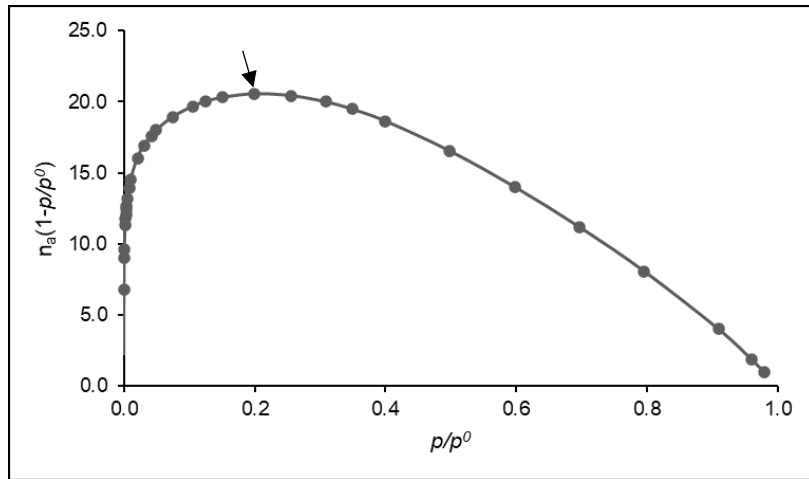


Figura 19 – Representação gráfica do termo $n_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)$ em função de $\frac{p}{p_0}$ para a isotérmica da amostra B.

De seguida procedeu-se à aplicação gráfica da equação BET (equação 4), representada na figura 20.

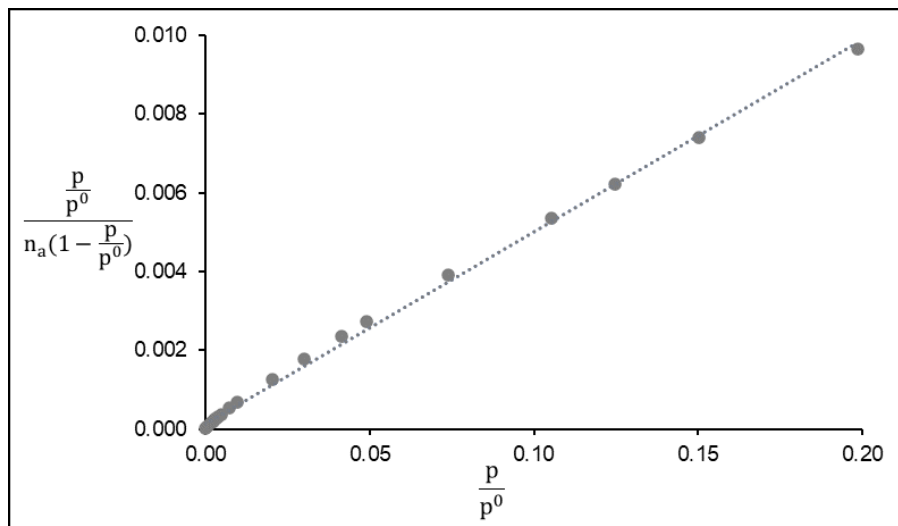


Figura 20 – Representação gráfica da equação BET.

Obtendo-se a seguinte equação da reta,

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = 0.0001 + 0.0488 \frac{p}{p_0} \quad (8)$$

A partir desta calculou-se o parâmetro n_m através da aplicação da equação 5.

$$n_m = \frac{1}{a+b} \Leftrightarrow n_m = \frac{1}{0.0001 + 0.0488} \Leftrightarrow n_m = 20.45 \text{ mmol/g} \quad (9)$$

$$\Leftrightarrow n_m = 0.02045 \text{ mol/g}$$

Uma vez obtido valor de n_m é possível determinar a A_{BET} pela aplicação da equação 7.

$$A_{BET} = n_m a_m N \Leftrightarrow A_{BET} = 0.02045 \times 1.62 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} \quad (10)$$

$$\Leftrightarrow A_{BET} = 1994 \text{ m}^2/\text{g}$$

- **Método alfa (α_s)**

Recorrendo a métodos empíricos é possível realizar a caracterização textural de sólidos através da análise das isotérmicas. Para tal, compara-se a isotérmica de adsorção para um determinado adsorvato com a isotérmica padrão do mesmo adsorvato num material de referência não poroso, sendo que este deverá possuir uma composição química similar ao material em estudo.

Durante este trabalho utilizou-se o método α_s , onde para construir a isotérmica de referência o n_m é substituído por n_s , que representa a quantidade adsorvida a uma dada $(p/p^0)_s$. De modo a garantir o preenchimento dos microporos o $(p/p^0)_s$ é considerado 0.4 sendo o quociente $n^{ads}/n_{0.4}$ é denominado α_s . Deste modo a isotérmica para o adsorvente padrão não poroso é obtida pelo gráfico de α_s versus p/p^0 , não sendo necessário determinar a capacidade da monocamada [98]. No entanto este método parte do pressuposto de que a adsorção nos microporos esta completa antes de prosseguir para a restante superfície porosa. Dependendo da estrutura porosa do carvão, existe uma ampla gama de pressões relativas onde ocorre quantidades significativas de adsorção tanto em microporos como em mesoporos. Assim como nos métodos de análise de isotérmicas, a aplicação do método α_s deve ser realizada com cuidado [26].

Uma das vantagens da utilização deste método é que não se limita à adsorção de N_2 , uma vez que, não depende de quaisquer pressupostos *a priori* relativos ao mecanismo de adsorção pelo material de referência, possibilitando o estudo das várias fases do preenchimento dos microporos [98].

Quando aplicado a carvões ativados o gráfico resultante da aplicação deste método apresenta, por norma, duas secções lineares como é observar na figura 21 (secção 1 a verde e secção 2 a vermelho).

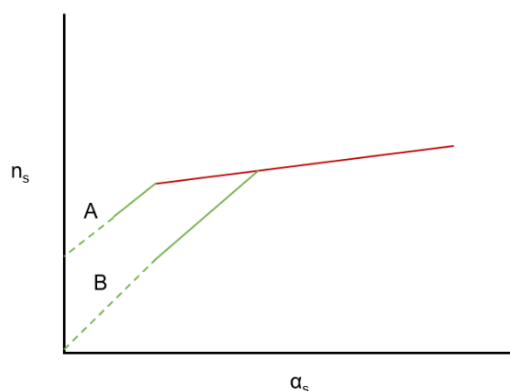


Figura 21 – Curvas α_s hipotéticas para uma amostra microporosa (adaptada da referência 98).

Quando α_s é inferior a aproximadamente 1 ocorre a primeira secção, a pressões baixas, e corresponde à adsorção dos microporos mais largos após preenchimento dos mais estreitos. O declive desta oferece a área superficial deste tipo de porosidade e a intersecção com o eixo fornece o volume de microporos estreitos. Esta secção pode ocorrer de duas modos: A e B, presentes na figura 21. O modo A ocorre devido à distorção da isotérmica na região de baixas pressões relativas, resultado da interação adsorvente-adsorvato nos ultramicroporos. Enquanto o modo B deve-se à formação da monocamada nas paredes dos supermicroporos que ocorre numa gama mais elevada de valores de pressão relativa, podendo esta ainda ser extrapolada até à origem.

A segunda secção linear ocorre a valores de α_s mais elevados, entre 1 e 2, e corresponde à adsorção em multicamada na área externa. A partir desta secção obtém-se a área superficial externa pelo declive e da sua intersecção com o eixo retira-se o volume microporoso total [5, 98].

Recorrendo aos dados da isotérmica de adsorção da amostra B, procedeu-se à aplicação do método da seguinte forma:

Começou-se por converter os valores de n^{ads} em mmol/g para V^{ad} em cm^3/g e por calcular os valores α_s , formando uma curva de α_s em função de V^{ad} , como se encontra na figura 22.

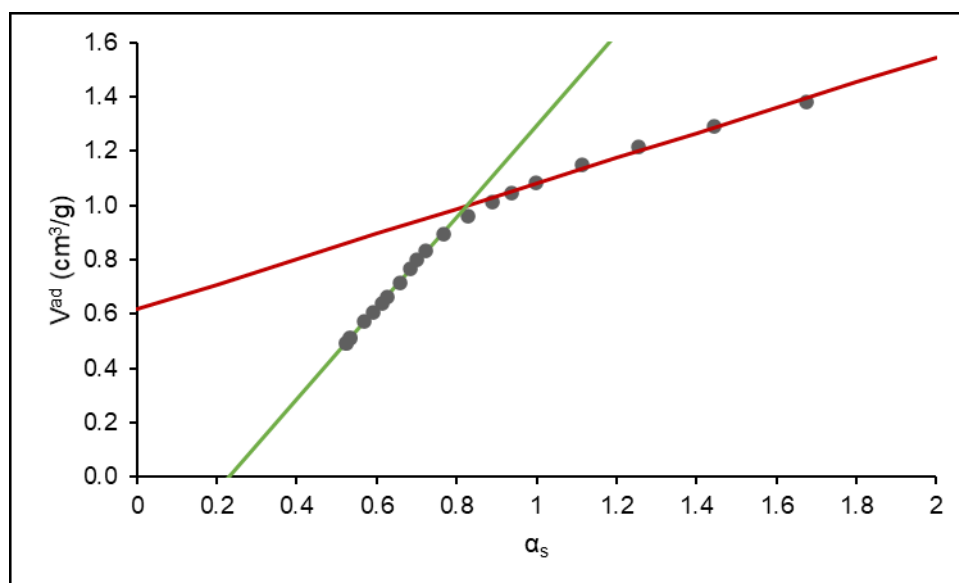


Figura 22 – Curva α_s obtida para a amostra B.

Posteriormente foram identificadas as duas secções lineares e através das equações das retas foram retirados os valores do volume total de microporos e do volume dos ultramicroporos.

Através da primeira secção obteve-se a seguinte equação da reta.

$$V^{ad} = 1.6738 \alpha_s - 0.3805 \quad (12)$$

Verificando-se que a amostra B não apresenta ultramicroporos, uma vez que a sua intersecção com o eixo ocorre na parte negativa do mesmo, assumindo-se que este valor é zero.

Enquanto a segunda secção apresenta a seguinte equação da reta.

$$V^{ad} = 0.4649 \alpha_s + 0.6172 \quad (13)$$

Através da equação 13 obteve-se o valor do volume total de microporos, ou seja, a amostra B apresenta um volume total de microporos de $0.6172 \text{ cm}^3/\text{g}$.

O volume de supermicroporos obtém-se pela diferença entre o volume total de microporos e o volume de ultramicroporos, uma vez que este é zero, o volume de supermicroporos é igual ao volume total de microporos.

Uma vez obtidos estes valores, é possível determinar o volume mesoporoso. Este é calculado através da diferença entre o volume total e o volume total de microporos, como se encontra na equação 14. O volume poroso total é estimado a partir da quantidade

adsorvido a uma pressão relativa de cerca de 0.95 (regra de Gurvich) [98], ou seja, o valor máximo obtido pela isotérmica de N₂ da amostra.

$$V_{meso} = 1.6654 - 0.6172 = 1.0482 \text{ cm}^3/\text{g} = 1.05 \text{ cm}^3/\text{g} \quad (14)$$

Ou seja, a amostra B apresenta um volume mesoporoso de 1.05 cm³/g.

Na figura 23 encontram-se as isotérmicas obtidas para cada amostra fornecida pelo fabricante. Como é possível observar todas as isotérmicas obtidas podem ser consideradas um tipo misto I+IV. A microporosidade está refletida pela subida inicial da quantidade de N₂ adsorvido a pressões relativas baixas, sendo que na zona inicial observa-se uma subida contínua levando-se a concluir que os microporos presentes nas amostras são supermicroporos (aberturas entre 0.7 e 2 nm), estando em concordância com o método α_s . A mesoporosidade é identificada pela continua subida na quantidade de N₂ adsorvido com o aumento das pressões relativas [8].

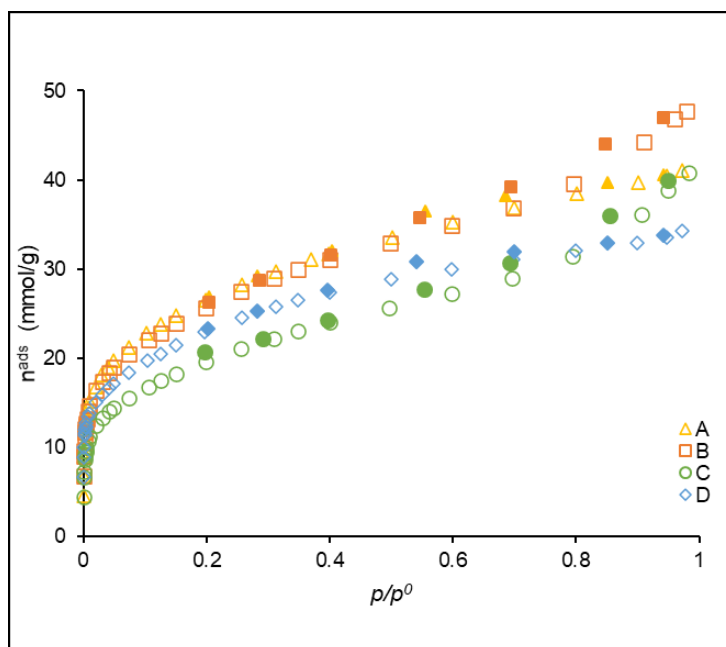


Figura 23 – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de N₂ a -196 °C das amostras de carvão ativado.

Na Tabela 5 encontram-se os parâmetros texturais característicos das amostras, nomeadamente a área superficial específica (área BET), o volume microporoso calculado através do método α e o volume mesoporoso resultante da diferença entre o volume microporoso e o volume poroso total, estimado a partir da quantidade adsorvido a uma pressão relativa de cerca de 0.95 (regra de Gurvich) [98].

Tabela 5 – Parâmetros texturais obtidos das amostras fornecidas pela Ingevity.

Amostra	A_{BET} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)
A	2066	1.44	0.76	0.68
B	1994	1.67	0.62	1.05
C	1524	1.42	0.43	0.99
D	1783	1.20	0.68	0.52

Analisando os valores obtidos (Tabela 5) verifica-se que estes confirmam a análise feita previamente considerando a configuração das isotérmicas, ou seja, comprovam a presença de micro e mesoporosidade em todas as amostras de carvão.

Comparando os valores determinados com os valores fornecidos pelo fabricante (Tabela 1), verifica-se que em relação ao parâmetro área superficial, as amostras A e C encontram-se dentro dos limites fornecidos, 2000-2400 m²/g e 1400-1600 m²/g, respetivamente. A amostra B apresenta um valor superior ao indicado pelo fabricante (1400-1800 m²/g) com um desvio de 10.8 % em relação ao limite superior, enquanto o valor obtido para a amostra C é 6.2 % inferior ao valor fornecido (1900 m²/g). Em relação ao volume total de poros a situação é idêntica, estando as amostras A e C dentro do intervalo apresentado pelo fabricante (1.4-1.6 cm³/g e 1.1-1.4 cm³/g, respetivamente), enquanto a amostra B é 28.5 % superior ao intervalo fornecido (1.1-1.3 cm³/g) e a amostra C tem um desvio de 7.7 % em relação ao valor do fabricante (1.3 cm³/g).

Estes desvios nos valores de área superficial e volume poroso total obtidos e os valores fornecidos pela empresa Ingevity podem ser devido ao facto que as amostras fornecidas serem provenientes de um lote industrial, podendo haver alguma heterogeneidade nas amostras. Outros fatores que pode causar estas discrepâncias são as condições de degaseificação usadas na análise do fabricante, assim como o programa de análise e o tratamento dos resultados.

Examinando os valores de micro e mesoporosidade observa-se que as amostras A e D apresentam um volume de micro e mesoporos muito próximo enquanto as amostras B e C dispõem de um volume mesoporoso cerca de duas vezes superior ao volume microporoso, em particular a amostra C. Salientar que em todas as amostras os microporos presentes são microporos largos, isto é, supermicroporos.

A figura 24 apresenta as isotérmicas obtidas a partir da amostra B com os diferentes processos de introdução de platina, antes e depois da hidroisomerização com *n*-decano. As amostras denominadas por Pt/B_IM e Pt/B_PI passaram pelos pré-tratamentos calcinação e redução, antes da realização da isotérmica.

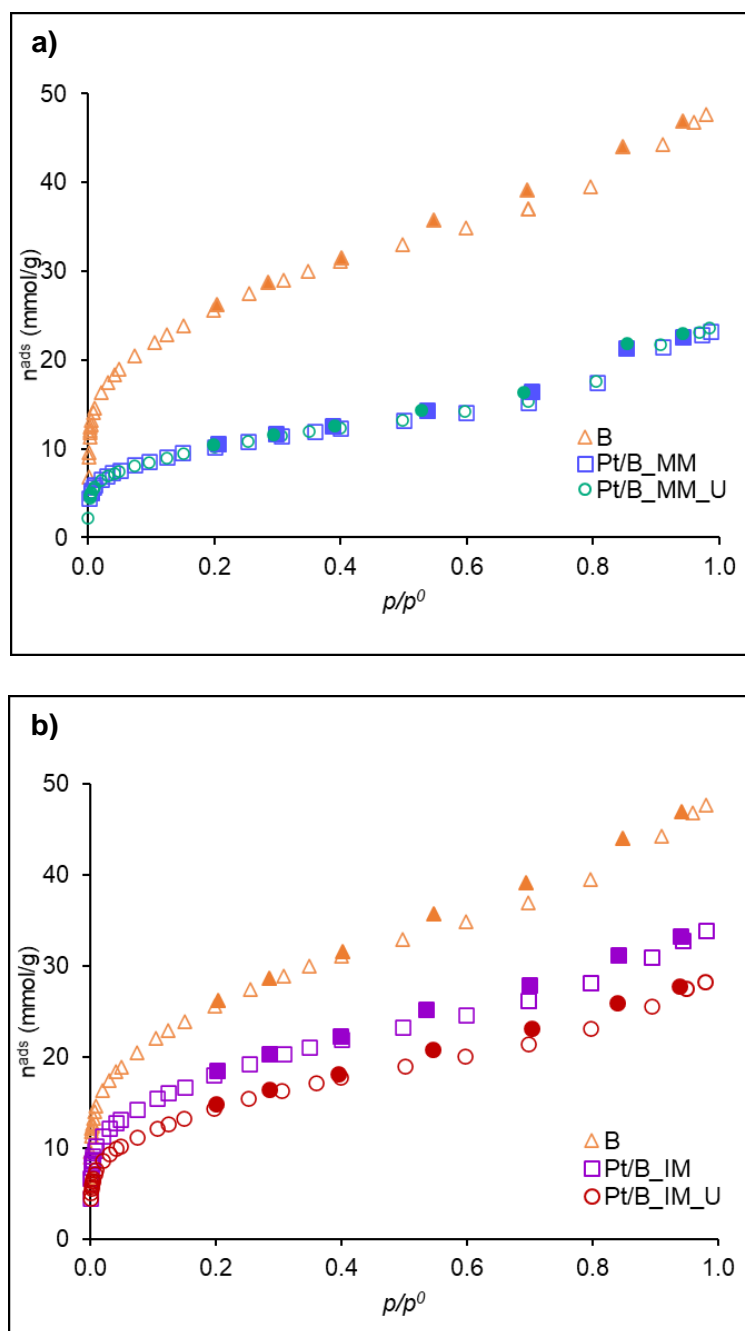


Figura 24 – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ na amostra B e dos catalisadores sintetizados pelos diferentes métodos de introdução de platina, antes e depois da hidroisomerização de n -decano: a) mistura mecânica (MM); b) impregnação (IM) e c) permuta iônica (PI).

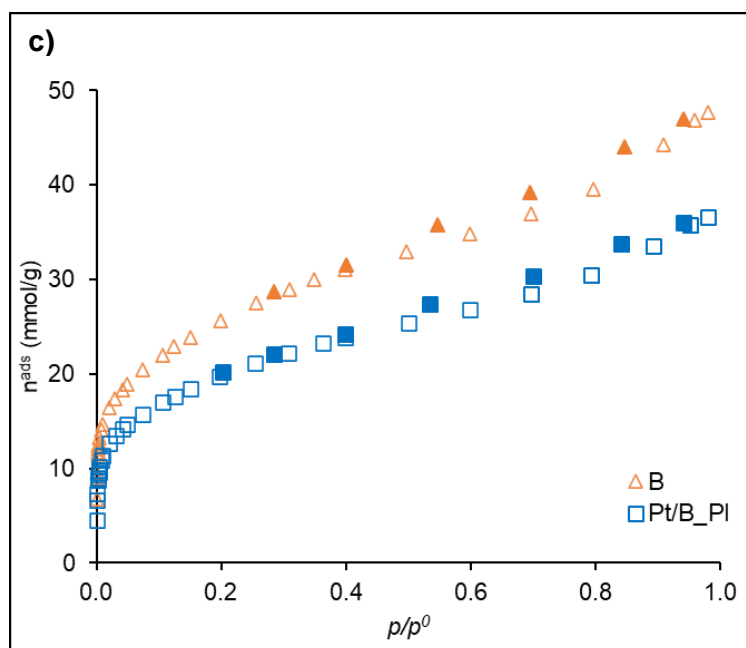


Figura 24 (continuação) – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ na amostra B e dos catalisadores sintetizados pelos diferentes métodos de introdução de platina, antes e depois da hidroisomerização de *n*-decano: a) mistura mecânica (MM); b) impregnação (IM) e c) permuta iônica (PI).

Pela análise da figura 24 é possível observar que não ocorrem grandes alterações na configuração das isotérmicas em consequência da introdução da platina, sendo que as curvas são praticamente paralelas à isotérmica da amostra B. A introdução da platina reflete-se na diminuição na quantidade de N_2 adsorvida, particularmente acentuado no caso da amostra preparada por mistura mecânica, devido a um acentuado efeito de massa. Analisando os parâmetros texturais (Tabela 6) é possível observar que com a introdução da platina ocorre uma diminuição do volume micro e mesoporoso, como seria de esperar pelo bloqueamento/obstrução dos poros pelas partículas de platina. A diminuição de volume microporoso é maior no catalisador sintetizado por mistura mecânica, apresentado uma diminuição de 40.3 %, enquanto os catalisadores que foram sintetizados por impregnação e permuta iônica apenas apresentam uma diminuição de 30.6 % e 22.6 %, respetivamente. A nível de volume mesoporoso, as amostras Pt/B_IM e Pt/B_PI apresentam uma diminuição de 29 % e 24 %, respetivamente, enquanto a amostra Pt/B_MM, apresenta um aumento de volume mesoporoso. Este aumento deve-se ao facto de apesar de a alumina não apresentar microporosidade, esta como é formada por partículas de dimensões reduzidas quando agregadas levam à formação de mesoporosidade interpartícula, provocando o aumento do volume mesoporoso. Em relação à área BET, em todos os métodos de introdução de platina ocorre uma redução na área superficial específica, sendo que estas perdas variam entre 20-30 %.

Tabela 6 – Parâmetros texturais da amostra B e dos catalisadores produzidos pelos diferentes métodos de introdução de platina antes e depois da hidroisomerização com *n*-decano.

Amostra	A _{BET} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
B	1994	1.67	0.62	1.05
Pt/B_MM*	1601	1.62	0.37	1.26
Pt/B_MM_U*	1582	1.65	0.34	1.31
Pt/B_IM	1399	1.18	0.43	0.75
Pt/B_IM_U	1125	0.98	0.32	0.66
Pt/B_PI	1536	1.28	0.48	0.80

* Valores corrigidos devido ao efeito de massa

Após hidroisomerização do *n*-decano verificam-se alterações muito pouco significativas na amostra preparada por mistura mecânica Pt/B_MM_U. No caso da amostra obtida por impregnação, Pt/B_IM_U, já se observa uma diminuição ligeira da micro e mesoporosidade, de 26 % e 12 %, respetivamente, assim como da área superficial específica, tendo esta sofrido uma perda de cerca de 20 %.

3.1.2. Determinação do pH_{pzc}

As propriedades ácido/base dos carvões ativados dependem essencialmente da presença de grupos funcionais na superfície, por exemplo grupos oxigenados. Como mencionado anteriormente, estes compostos determinam diversas propriedades dos carvões, desde a carga superficial, as propriedades hidrofílica/hidrofóbica e a densidade eletrónica das camadas gráficas.

O carvão ativado quando submerso numa solução aquosa sofre dissociação dos grupos superficiais ou adsorção dos iões da solução, desenvolvendo uma carga superficial. Esta depende do pH da solução e das características da superfície do material. Na figura 25 encontra-se os grupos funcionais mais comuns na superfície dos carvões ativados, e que são responsáveis pelo seu comportamento ácido ou básico [26].

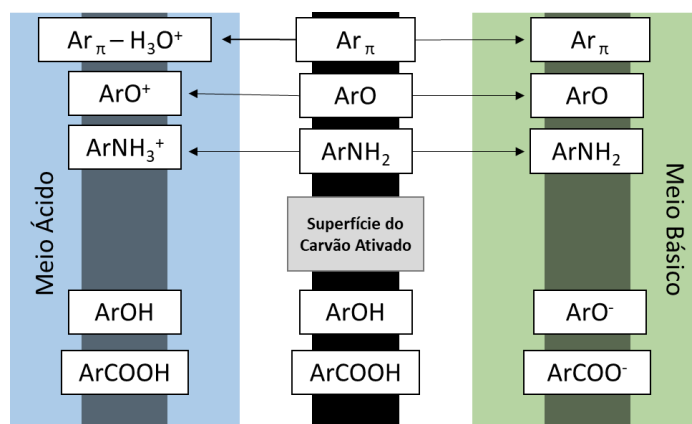


Figura 25 – Representação do efeito do pH da solução na determinação da carga superficial do carvão ativado (adaptação da referência 26).

A carga negativa resulta da dissociação dos complexos oxigenados de carácter ácido presentes na superfície, como é o caso dos grupos fenólicos e carboxílicos. Enquanto a carga positiva apresenta alguma incerteza da sua origem, uma vez que no caso de carvão ativado sem grupos funcionais nitrogenados, pode ser devido à presença de complexos oxigenados de carácter básico (pironas e cromenos) ou devido à existência de regiões ricas em eletrões dentro das camadas gráficas que atuam como centros básicos de Lewis, aceitadores de prótons da solução [26].

A determinação da carga superficial pode ser realizada de duas formas, através de métodos de eletrocinética ou de titulações mássicas. No primeiro processo determina-se a carga da camada mais externa da superfície das partículas, enquanto no segundo determina-se a carga superficial total do material. Este último é denominado pH ponto de carga zero (pH_{PZC}), onde se determina o pH quando a carga superficial total é zero.

As medições do pH_{PZC} são realizadas através da medição do pH final de misturas de carbono-água com diferentes percentagens de massa. Carvões ativados com o pH_{PZC} abaixo ou acima de 7 (pH da água) são denominados ácidos ou básicos, respetivamente. Este parâmetro também é indicador do grau de oxidação superficial, quando os carvões ativados sofrem tratamentos de modificação da superfície [4, 26].

Os valores obtidos nos ensaios realizados para a determinação desta propriedade apresentam-se na figura 26 e os valores de pH_{PZC} listam-se na tabela 7.

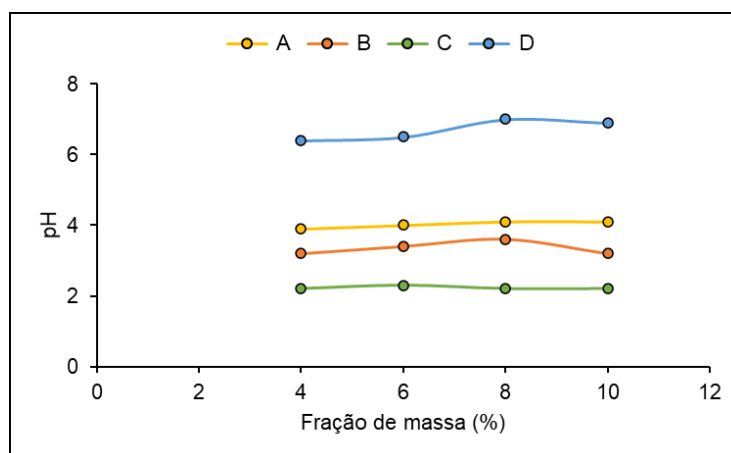


Figura 26 – Valores de pH_{PZC} obtidos em função da fração mássica de amostra.

Tabela 7 – Valores obtidos de pH_{PZC} das amostras fornecidas pela Ingevity.

Amostra	pH_{PZC}
A	4.1
B	3.2
C	2.2
D	7.0

Comparando os valores obtidos com os valores fornecidos pelo fabricante (Tabela 1), verifica-se que as amostras A e C encontram-se dentro da gama de valores fornecida. A amostra B apresenta uma acidez ligeiramente superior em relação à gama de valores de pH fornecida pelo fabricante (4-6.4), enquanto o pH medido da amostra C apresenta uma tendência mais básica em relação ao valor do fabricante (5.6).

Esta alteração no pH das amostras pode ser resultante do pH da água utilizada para as diluições não se encontrar neutro devido a presença de CO_2 , apesar de se tentar garantir a neutralidade desta através do desarejamento com N_2 ou como referido anteriormente, devido ao facto que as amostras fornecidas serem provenientes de um lote industrial, podendo haver alguma heterogeneidade nas amostras.

De forma a modificar a química superficial foi realizado um tratamento oxidativo às amostras B e D, bem como ao carvão ativado S. Os seguintes valores de pH_{PZC} das amostras oxidadas estão presentes na tabela 8.

Tabela 8 – Valores obtidos de pH_{PZC} das amostras B, D e S após tratamento oxidativo com HNO_3 .

Amostra	pH_{PZC}
B21	2.3
B65	2.2
D21	2.4
D65	2.4
S65	2.2

As amostras preparadas com diferentes concentrações de ácido nítrico obtiveram pH_{PZC} semelhantes. No caso da amostra D a redução do pH foi mais acentuada do que no caso da amostra B, pois esta apresentava inicialmente um pH_{PZC} neutro, enquanto a amostra B era ácida.

Em relação à amostra S, antes de sofrer tratamento oxidativo, esta apresentava um $pH_{PZC} \geq 11$ (Tabela 2), sofrendo por isso uma redução acentuada do pH após tratamento oxidativo.

3.1.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelhos baseia-se na interação de moléculas heteronucleares com radiação na região do infravermelho (IV), permitindo a análise de praticamente qualquer amostra e em qualquer estado físico.

Quando a molécula interage com a radiação uma quantidade de energia, proporcional à radiação, é absorvida e ocorrem transições vibracionais e/ou rotacionais. No entanto, para que tal aconteça, tem de ocorrer uma alteração do momento dipolar à medida que a molécula vibra ou roda. O sinal da radiação é posteriormente traduzido por meio da transformada de Fourier, de forma a produzir um espectro.

Estes espectros são apresentados, por norma, pela transmitância (%) em função do número de onda (cm^{-1}). À medida que ocorre absorção da radiação a transmitância diminui, que se traduz no aparecimento de uma banda, a qual permite identificar a presença de uma dada ligação do composto a ser analisado. Cada ligação heteronuclear tem diferentes modos vibracionais, podendo estes ser de extensão/compressão e/ou deformação, aos quais corresponde uma frequência própria. As vibrações em extensão geralmente apresentam bandas com maior intensidade, ao passo que as vibrações de deformação permitem muitas vezes a diferenciação de ligações semelhantes [4, 100].

A análise por FTIR foi realizada com a finalidade de averiguar a composição estrutural e funcionalização de superfície das amostras fornecidas e nos catalisadores preparados, assim como a evolução destes durante a realização dos ensaios catalíticos. Os resultados obtidos encontram-se nas figuras 27 e 28.

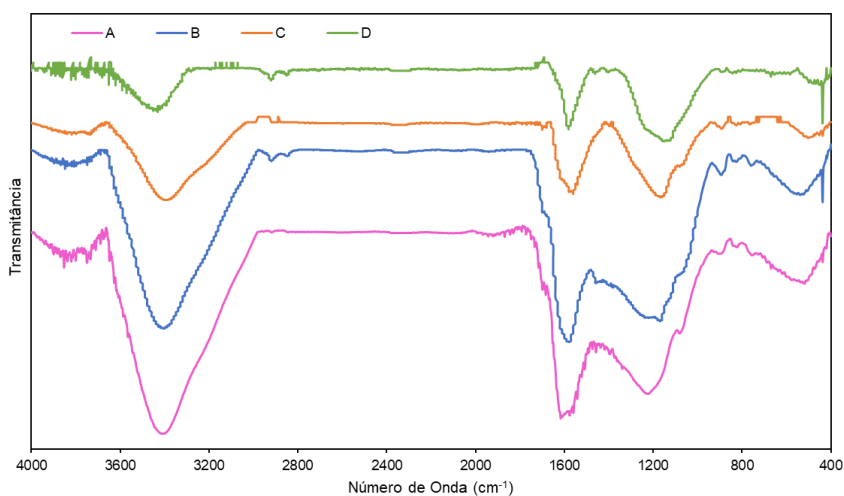


Figura 27 – Espectro de FTIR das amostras fornecidas pelo fabricante.

Na figura 27 encontra-se os espectros das amostras A, B, C e D fornecidas pela Ingevity. Uma vez que a forma de produção destes carvões é desconhecida, torna-se difícil a atribuição de todas as bandas presentes nos espectros de FTIR. A banda centrada aos 3400 cm^{-1} , encontra-se presente em todas as amostras, é atribuída as ligações O-H dos grupos aromáticos e alifáticos. Esta apresenta uma maior intensidade nas amostras A e B, e menor na amostra D. A cerca de 3000-2850 cm^{-1} ocorre o aparecimento de uma banda nas amostras A, B e D, que corresponde aos grupos CH_2 (alifático). Aos 1600 cm^{-1} dá-se o aparecimento da banda correspondente às ligações C=C, em todas as amostras. A banda centrada aos 1200 cm^{-1} poderá ser atribuída à ligação C-O ou à ligação P=O [101, 102].

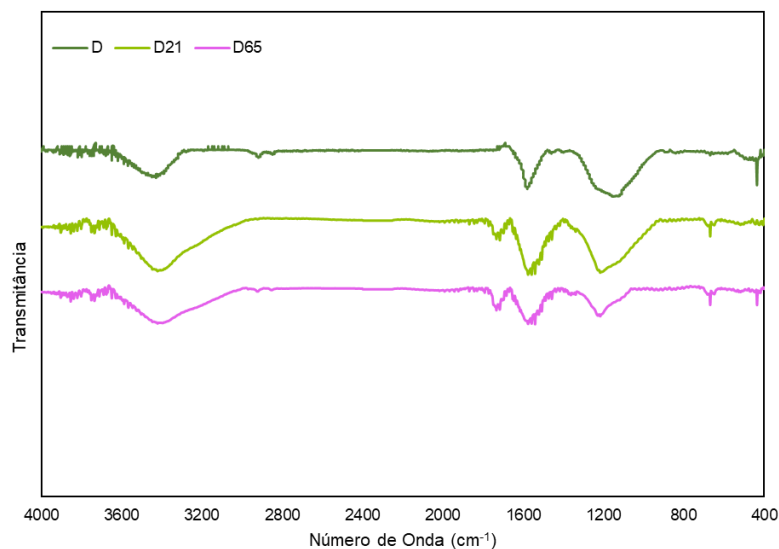


Figura 28 – Espectro de FTIR das amostras preparadas por tratamento oxidativo a partir do carvão ativado D.

Na figura 28 encontram-se os espectros das amostras D que sofreram tratamento oxidativo (D21 e D65) com ácido nítrico a 21 e 65 % (m/m). Fazendo uma comparação com a amostra de partida é possível verificar que após o tratamento oxidativo, ocorre o aparecimento de uma nova banda, nomeadamente da banda associada à ligação C=O aos 1700 cm⁻¹ [102]. O aparecimento desta banda deve-se ao aumento de acidez do carvão ativado devido ao tratamento com ácido nítrico, ou seja, o aumento dos grupos funcionais de oxigênio na superfície, possivelmente grupos carboxílicos [103].

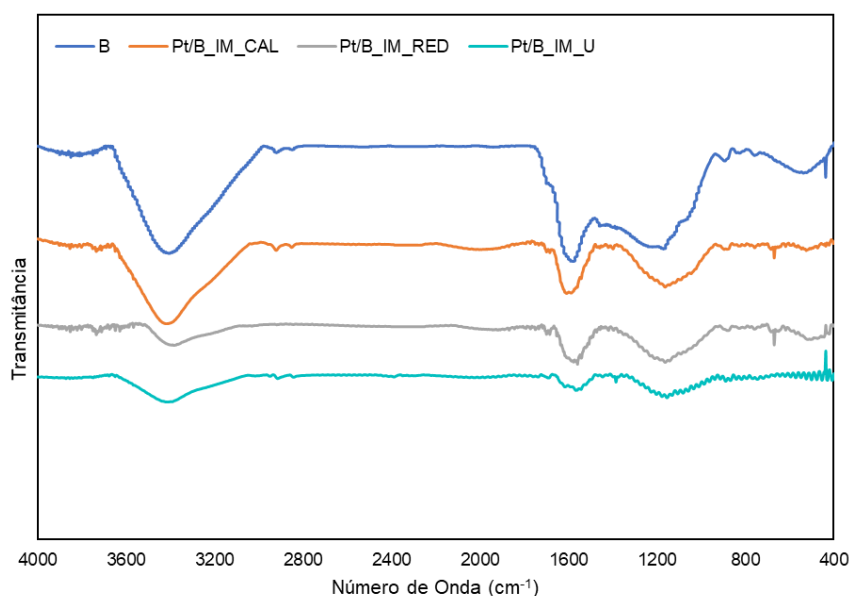


Figura 29 – Espectro de FTIR da amostra B e do catalisador produzido por impregnação nas diferentes etapas do processo de preparação e após reação de hidrogenação do *n*-decano.

Na figura 29 encontram-se os espectros do catalisador Pt/B_IM ao longo do processo de preparação, nomeadamente após as etapas de calcinação e redução, e posteriormente à reação de hidroisomerização do *n*-decano.

Após a etapa de calcinação apenas se verificou uma diminuição da intensidade das principais bandas identificadas, porém após a etapa de redução, a banda atribuída à ligação O-H perde intensidade, assim como a banda a 1600 m^{-1} associada à ligação C=C.

Posteriormente à reação de hidroisomerização, a banda da ligação O-H apresenta um ligeiro aumento de intensidade enquanto as bandas associadas às ligações C=C e C=O perdem intensidade.

A redução de intensidade e desaparecimento das bandas poderão ser consequência das condições de temperatura empregues nos processos de calcinação e redução, provocando a rutura das ligações entre o carvão e os grupos funcionais, o que se traduz numa possível perda dos grupos funcionais por ação da temperatura [103], como foi igualmente observado na análise termogravimétrica que se apresenta no parágrafo seguinte.

3.1.4. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é um método que permite quantificar a variação de massa de uma amostra ao longo do tempo quanto sujeita a aquecimento, sob uma atmosfera controlada. Esta técnica é normalmente usada para estudar materiais que têm a tendência de perder massa quando aquecidas devido a reações de decomposição, redox, desorção entre outras. As vantagens desta técnica incluem a utilização de quantidades reduzidas de amostra (10-100 mg) necessária para a análise, a possibilidade de obter resultados reproduzíveis e precisos em curtos espaços de tempo (dependendo da temperatura limite estabelecida) [4, 104].

Nas figuras 30 e 31 encontram-se os termogramas das amostras fornecidas pela empresa Ingevity (A, B, C e D) e das amostras preparadas pelo tratamento oxidativo a partir da amostra B, nomeadamente B21 e B65.

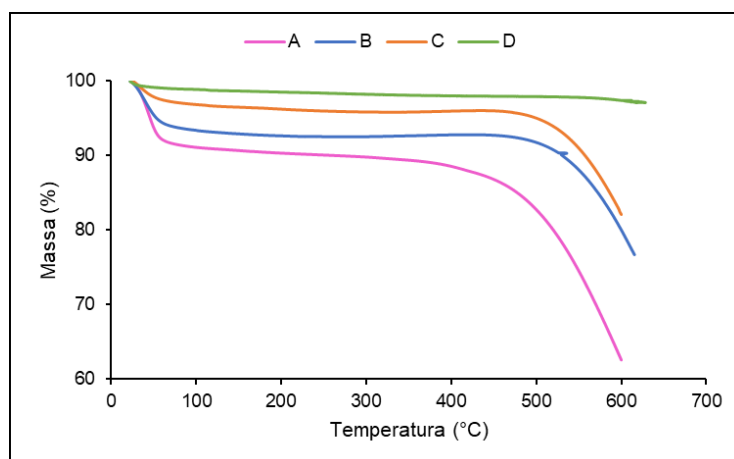


Figura 30 – Termogramas das amostras B e D

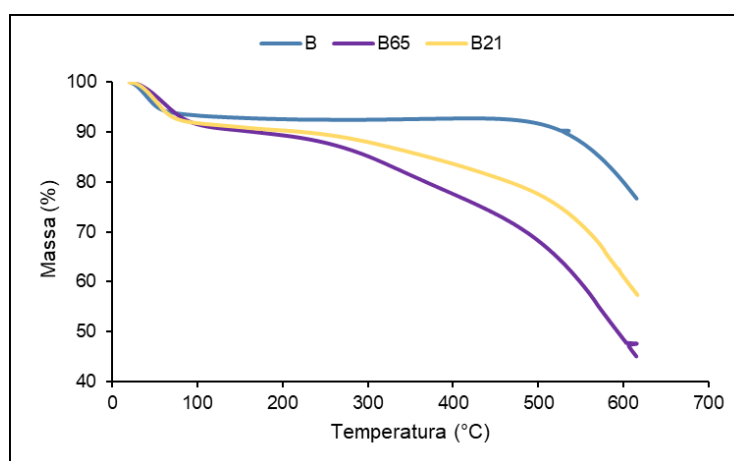


Figura 31 – Termogramas das amostras B, B21 e B65

Analisando as curvas reproduzidas na figura 30 verifica-se que as amostras fornecidas pelo fabricante são termicamente estáveis até aos 500 °C, com a exceção da amostra A, sendo que amostra D apresenta a menor perda de massa ao longo do tempo. A perda de massa dos 100 aos 500 °C será devida à decomposição dos grupos fosfatos (ca. 160-270 °C) [105]. De acordo com a literatura [103] até ca. 600 °C pode ainda verificar-se a decomposição de grupos carboxílicos, anidridos, grande parte das lactonas presentes e alguns grupos fenólicos. A perda de massa que se observa dos 500 aos 600 °C pode dever-se à remoção/decomposição total das lactonas e dos grupos fenólicos e à remoção de alguns éteres [103].

As amostras que sofreram tratamento oxidativo (B21 e B65) apresentam uma perda de massa mais acentuada e progressiva a partir dos 200 °C. Partindo do pressuposto que estas amostras apresentam uma maior quantidade de grupos funcionais, devido ao tratamento oxidativo, era esperada a perda de massa acentuada que se observa nas

curvas das amostras B21 e B65, em particular desta última, uma vez que a B65 sofreu uma oxidação mais severa.

A perda de massa que ocorre até *ca.* 100 °C em todas as curvas reproduzidas deve-se à perda de água das amostras.

3.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (do acrônimo em inglês, TEM) é uma técnica indispensável para a caracterização estrutural de material à nano escala. Esta proporciona uma visão das variações na estrutura em diferentes regiões do material, assim como da interface entre elas [106]. Permite também a determinação do grau de agregação e dispersão, tamanho de partícula e a heterogeneidade do material [107].

O modo de funcionamento do TEM consiste na interação de um feixe de elétrons e uma amostra. O feixe é focado por lentes eletromagnéticas, penetrando na amostra. Os elétrons transmitidos pela amostra entram em contato com outras lentes e produzem uma imagem da amostra. Posteriormente a imagem é ampliada e focada num dispositivo de imagem (Figura 32) [108, 109].

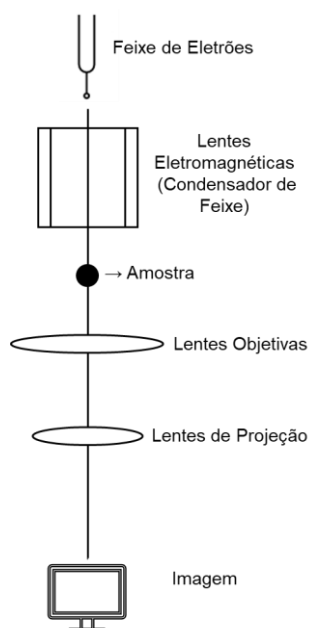


Figura 32 – Principal componente de um aparelho TEM (adaptada da referência 107).

Com o intuito de compreender melhor o desempenho catalítico dos materiais em estudo, foi realizada uma análise à dispersão de partículas de platina através TEM.

Na figura 33 encontra-se uma imagem representativa dos catalisadores Pt/B preparados pelos diferentes métodos de introdução de platina.

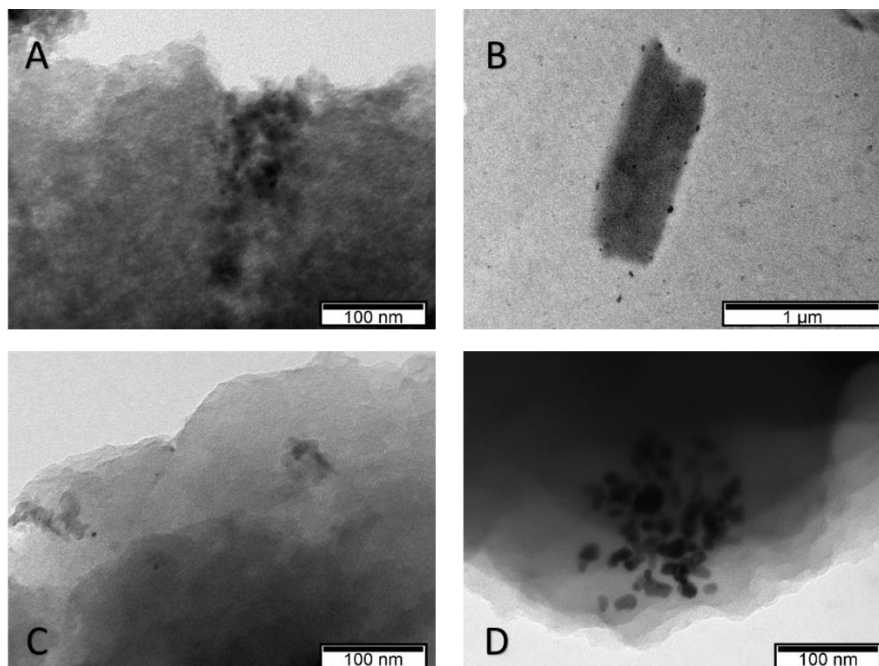


Figura 33 – Imagens TEM da amostra Pt/B preparadas pelos diferentes métodos de introdução de platina.
A - Mistura mecânica (Pt/B_MM); B – Impregnação (Pt/B_IM); C - Permuta iónica (Pt/B_PI);
D – Mecanoquímica (Pt/B_MC).

Na figura 33A é possível observar a presença de aglomerados de Pt/Alumina dispersos de forma heterogênea na superfície da amostra, enquanto na 33B, correspondente à preparação por impregnação, foi detetada a presença de partículas de platina de dimensões variáveis e com uma dispersão heterogênea. Na amostra preparada por permuta iónica (figura 33C) observou-se uma quantidade muito reduzida de partículas de platina e uma dispersão muito heterogênea. Por fim, na figura 33D verificou-se a presença de aglomerados de partículas de platina e com uma dispersão heterogênea.

Comparando os quatro métodos aplicados à amostra de carvão B (MM, IM, PI e MC) verifica-se que o método de impregnação apresenta melhor dispersão das partículas de platina.

A figura 34 é representativa do catalisador Pt/D_IM, sendo possível verificar a presença de partículas de platina de dimensões variáveis e com uma dispersão heterogênea.

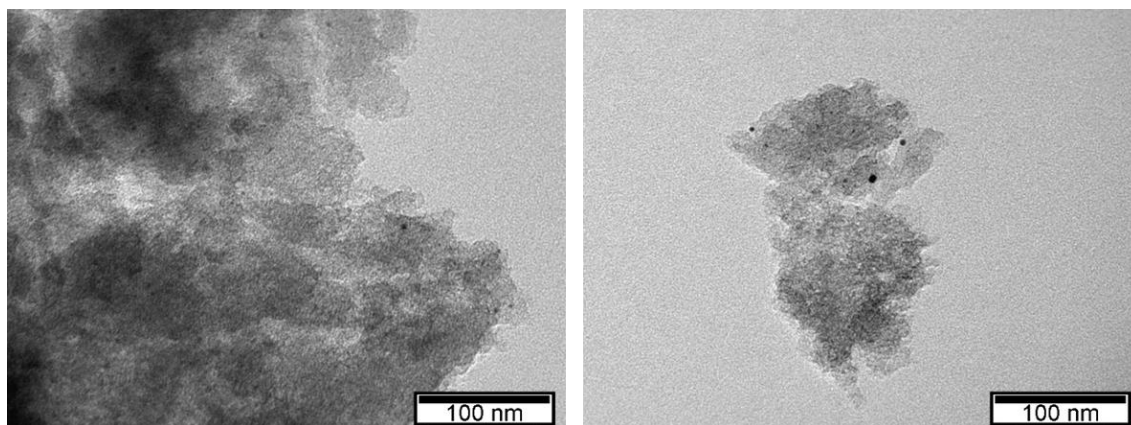


Figura 34 – Imagem TEM da amostra Pt/D preparada por impregnação.

Na figura 35 encontra-se a imagem representativa dos catalisadores preparados por impregnação a partir das amostras B, D e S que sofreram tratamento oxidativo com HNO_3 a 65 % (w/w).

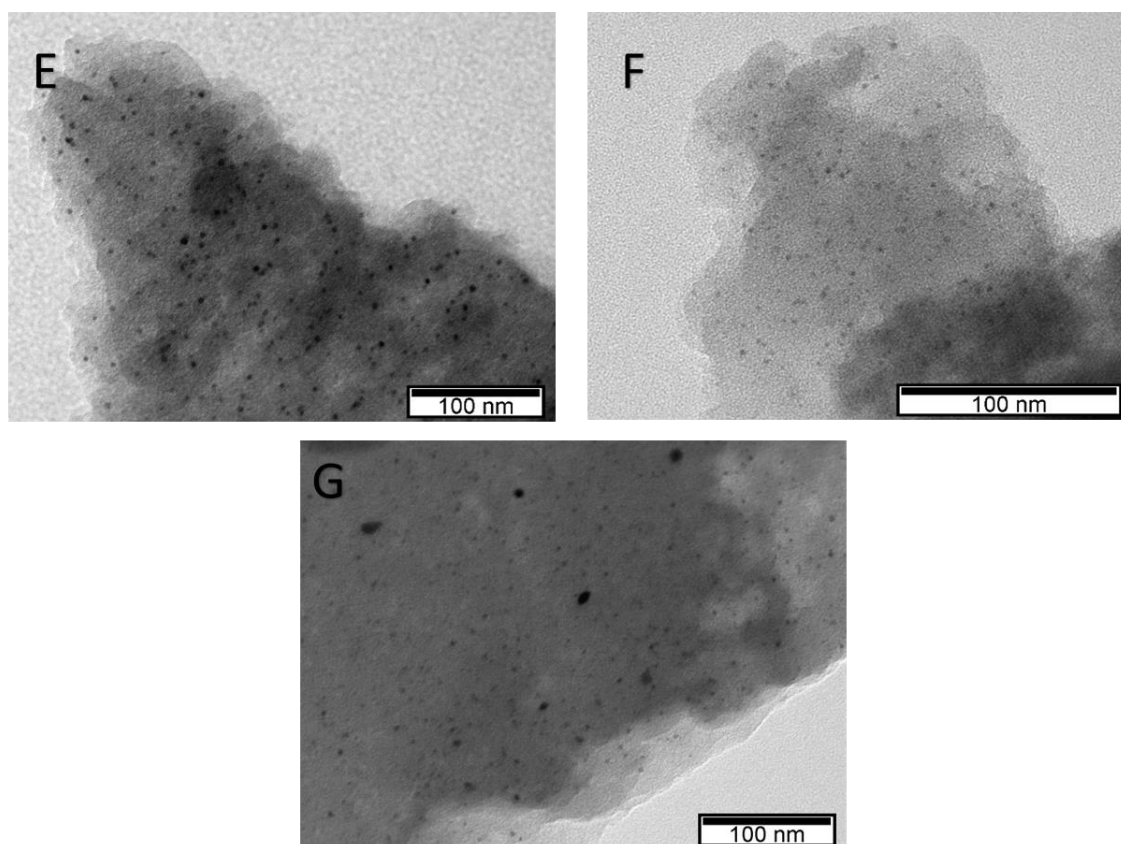


Figura 35 – Imagens TEM das amostras com tratamento oxidativo com 65% (m/m) de HNO_3 preparadas por impregnação. E - Pt/B65_IM; F - Pt/D65_IM; G - Pt/S65_IM.

A análise das imagens TEM dos catalisadores Pt/B65_IM e Pt/D65_IM (figura 35E e F) permite observar uma dispersão homogênea e tamanho de partícula uniforme.

Enquanto no caso do catalisador Pt/S65_IM (figura 35G), apesar de apresentar uma dispersão homogênea, as partículas apresentam tamanhos variados.

Confrontando as imagens TEM dos catalisadores sem tratamento oxidativo (figura 33A e figura 34) com as dos catalisadores com tratamento oxidativo, é possível concluir que o tratamento oxidativo proporciona uma maior homogeneidade na distribuição e uma maior uniformidade no tamanho de partículas de platina.

Com o objetivo de fazer uma estimativa do tamanho de partículas dispersas no carvão ativado, procedeu-se à medição das partículas metálicas visíveis nas imagens TEM, tendo sido analisadas 3 a 4 imagens por amostra. Devido à presença de alumina não foi possível realizar estas medições no caso do catalisador Pt/B_MM. Na figura 36 encontra-se a representação da fração de partículas de Pt por intervalo de tamanho, ou seja, a distribuição de tamanho de partículas, nos diversos catalisadores analisados.

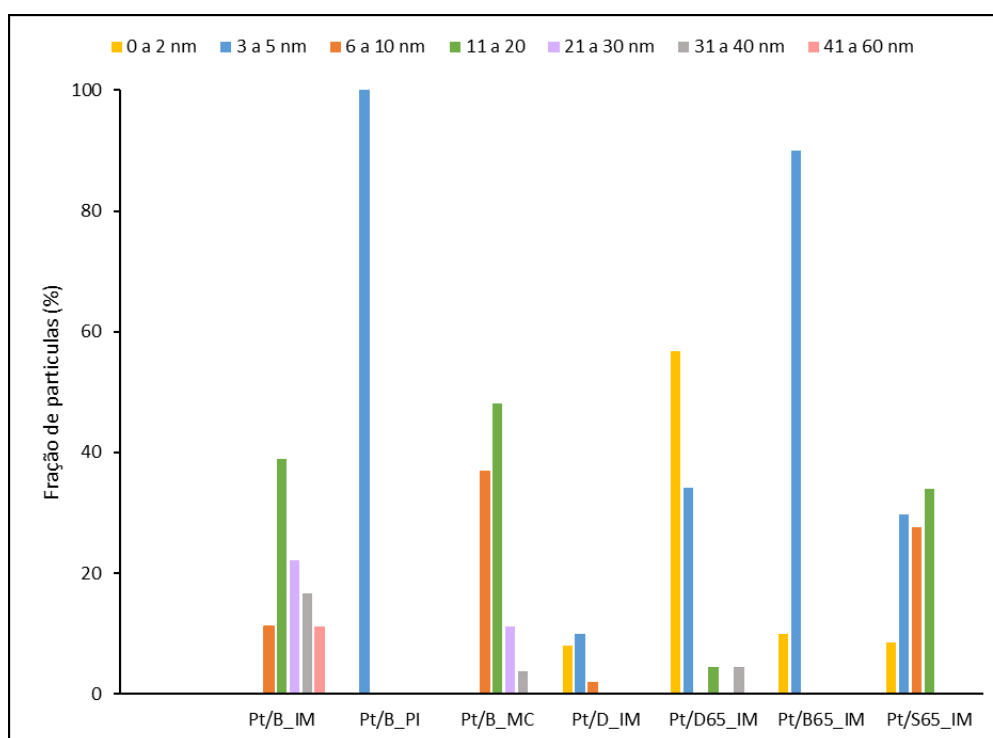


Figura 36 – Fração de partículas por intervalo de tamanho dos diversos catalisadores.

A partir da informação recolhida nos dados apresentados na figura 36, realizou-se uma média simples correspondente ao intervalo de tamanho com a maior fração de partícula, por exemplo no caso do catalisador Pt/B_IM calculou-se a média do tamanho das partículas presentes no intervalo de 11 a 20 nm. Na tabela 9 encontra-se tamanho médio de partícula de Pt calculado para cada catalisador.

Tabela 9 – Tamanho médio de partículas dos diversos catalisadores.

Catalisador	Tamanho médio de partículas (nm)
Pt/B_IM	15.94
Pt/B_PI	4.19
Pt/B_MC	15.52
Pt/D_IM	4.08
Pt/D65_IM	1.97
Pt/B65_IM	3.97
Pt/S65_IM	13.78

Analisando a figura 36 e a tabela 9, é possível observar que a distribuição de tamanho de partícula em maior abundância varia entre 0-20 nm. Comparando os catalisadores Pt/B_IM e Pt/B65_IM, assim como os catalisadores Pt/D_IM e Pt/D65_IM, verifica-se que o tratamento oxidativo influenciou o tamanho de partículas dispersas nas amostras de carvões, principalmente no caso dos catalisadores preparados a partir da amostra B, no sentido de favorecer a imobilização de partículas de menor dimensão. É possível observar que o catalisador Pt/B_IM possui uma maior distribuição de tamanho de partículas, sendo esta distribuição também visível na imagem TEM (imagem 33B). No entanto após tratamento oxidativo, o catalisador Pt/B65_IM possui uma maior abundância de partículas de tamanhos entre os 0-5 nm. O mesmo acontece no caso dos catalisadores preparados a partir da amostra D, porém a diferença de distribuição de tamanhos não é tão acentuada, como é possível observar pelos valores de tamanho médio na tabela 9. Esta maior homogeneidade na distribuição do tamanho das partículas metálicas na superfície do carvão ativado deve-se ao tratamento oxidativo, como referido por Fernandes *et al.* [63]. Assim sendo, os catalisadores preparados a partir de amostras que sofreram tratamento oxidativo são mais promissores para os ensaios catalíticos, uma vez que, devido ao tratamento oxidativo possuem mais grupos superficiais ácidos, permitindo assim uma maior dispersão de partículas metálica de tamanho mais reduzido.

3.2. Testes Catalíticos

A partir dos catalisadores preparados de acordo com os procedimentos descritos no capítulo 2, foi estudado o comportamento dos carvões ativados com platina imobilizada, como catalisadores bifuncionais através da reação de hidroisomerização do *n*-decano e, posteriormente, como catalisadores monofuncionais na reação de hidrogenação do tolueno, em que os materiais de carbono atuam como suportes de partículas metálicas, nomeadamente a platina.

- **Hidroisomerização de *n*-decano**

Os produtos obtidos da reação de hidroisomerização de *n*-decano foram agrupados em quatro famílias: produtos de *cracking*; isómeros monoramificados; isómeros bi-ramificados e produtos pesados, sendo os produtos monoramificados os produtos mais desejados.

As reações ocorreram às temperaturas de 320 e 350 °C e com velocidades espaciais (WHSV) de 6.57 e 10.95 h⁻¹, variando a razão de H₂/*n*-C₁₀.

→ Estudo da influência do método de introdução de platina

Na figura 37 encontram-se os valores de conversão e seletividade para cada família de compostos, dos catalisadores preparados pelos diferentes métodos de imobilização de platina da amostra B.

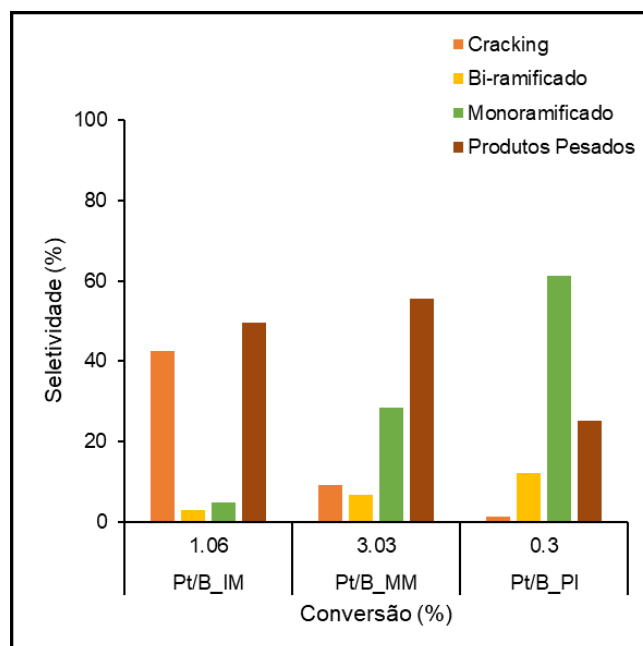


Figura 37 – Seletividade por família de produtos e conversão da reação de hidroisomerização de *n*-decano nos catalisadores preparados pelos métodos MM, IM e PI. (Condições Reacionais: Temperatura de 320°C; WHSV de 10.95 h⁻¹; razão H₂/*n*-C₁₀ de 2)

Analisando a figura acima é possível observar que o catalisador Pt/B_MM apresenta uma maior conversão de *n*-decano em comparação com os outros catalisadores preparados por diferentes métodos. No entanto, esta elevada conversão deve-se à presença de alumina no catalisador, pois como é possível observar na figura 38, quando a reação é realizada recorrendo unicamente à Pt/alumina como catalisador, a conversão é duas vezes superior à que se observa com a mistura de carvão ativado + Pt/alumina. Este resultado indica que a acidez da alumina tem atividade catalítica nesta reação. Como o que se pretendia estudar era o efeito dos grupos funcionais ácidos das amostras de carvão, os ensaios catalíticos usando a mistura mecânica com a Pt/alumina não foram aprofundados.

Em relação à seletividade é visível na figura 37 que o catalisador preparado pelo método de permuta iônica apresenta uma maior seletividade aos produtos monoramificados, porém este apresenta uma conversão muito reduzida, sendo que esta deve-se à ausência de centros metálicos no catalisador, como é possível observar pela análise TEM. Os catalisadores Pt/B_MM e Pt/B_IM apresentam uma maior seletividade aos produtos pesados, possivelmente devido à ocorrência de reações de hidrogenólise que originam produtos pesados (*eg.* coque).

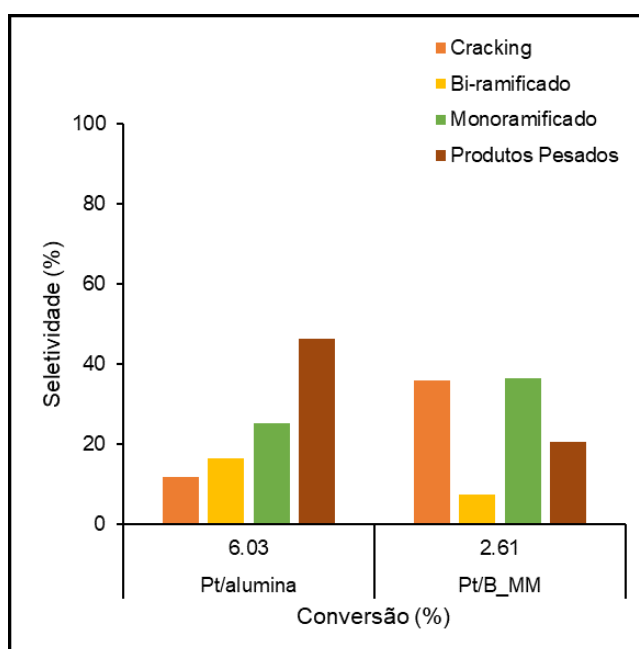


Figura 38 – Seletividade por família de produtos e conversão da reação de hidroisomerização de *n*-decano com alumina como catalisador e com catalisador preparado por MM. (Condições Reacionais: Temperatura de 320°C; WHSV de 10.95 h⁻¹; razão H₂/*n*-C₁₀ de 4)

→ Estudo da variação da velocidade espacial

Na figura 39 encontram-se os valores de conversão e seletividade de cada família de compostos, do catalisador preparado por impregnação da amostra B, onde ocorre a variação da velocidade espacial.

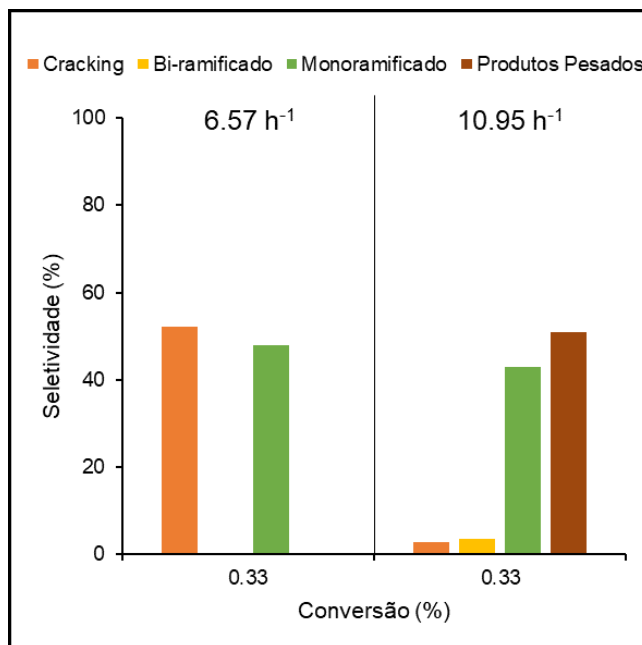


Figura 39 – Seletividade por família de produtos e conversão da reação de hidroisomerização de *n*-decano do catalisador Pt/B_IM nas velocidades espaciais de 6.57 h^{-1} e 10.95 h^{-1} . (Condições Reacionais: Temperatura de 320°C; razão $H_2/n-C_{10}$ de 4)

O aumento da velocidade espacial favorece a formação de produtos bi-ramificados e pesados e conseqüentemente a diminuição da seletividade dos produtos monoramificados, no entanto promove o decréscimo dos produtos de *cracking* (produtos indesejados).

→ Estudo da variação de temperatura

Na figura 40 encontram-se os valores de conversão e seletividade de cada família de compostos, dos catalisadores preparados por impregnação das amostras B e D, onde se realizaram os ensaios a duas temperaturas diferentes, 320 e 350 °C.

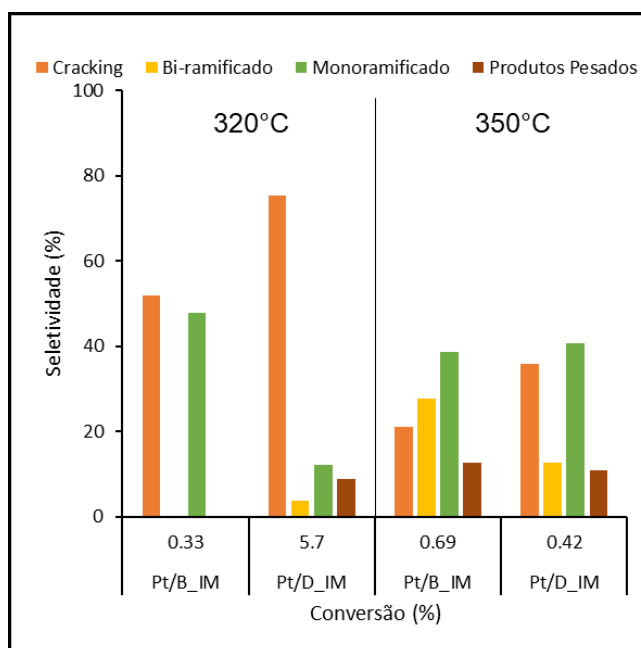


Figura 40 – Seletividade por família de produtos e conversão da reação de hidroisomerização de *n*-decano dos catalisadores Pt/B_IM e Pt/D_IM nas temperaturas de 320°C e 350 °C. (Condições reacionais: WHSV de 6.57 h⁻¹; razão H₂/*n*-C₁₀ de 4)

Começando por comparar as seletividades dos catalisadores, aos 320 °C ambos apresentam uma maior seletividade aos produtos de *cracking*, no entanto o catalisador Pt/B_IM apresentou uma maior seletividade para monoramificados do que o Pt/D_IM. Aos 350 °C ambos os catalisadores mostram maior seletividade para com os produtos desejados (monoramificados).

Quando a reação ocorre a 320 °C o catalisador Pt/D_IM apresenta uma elevada conversão de *n*-decano, no entanto esta está associada à sua elevada seletividade para com os produtos de *cracking*. Aos 350 °C, ambos os catalisadores exibem conversões baixas, ocorrendo um aumento da conversão no catalisador Pt/B_IM, estado este associado ao aparecimento de produtos bi-ramificados e produtos pesados, enquanto o catalisador Pt/D_IM apresenta um elevado decréscimo na conversão e consequentemente o aumento da seletividade para com os produtos monoramificados.

Na figura 41 encontra-se os valores de conversão e seletividade de cada família de compostos, dos catalisadores preparados por impregnação das amostras D21 e D65, onde ocorre a variação da temperatura.

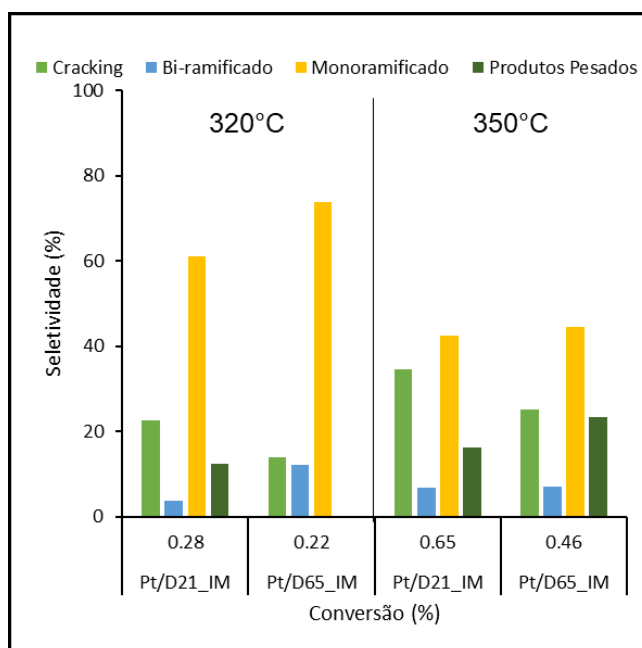


Figura 41 – Seletividade por família de produtos e conversão da reação de hidroisomerização de *n*-decano dos catalisadores Pt/B65_IM e Pt/D65_IM nas temperaturas de 320°C e 350 °C. (Condições reacionais: WHSV de 6.57 h⁻¹; razão H₂/*n*-C₁₀ de 4)

Os resultados presentes na figura acima correspondem a catalisadores preparados através da amostra D com tratamento oxidativo e comparando-os com os dados do catalisador Pt/D_IM presentes na figura 40, verifica-se que o tratamento oxidativo não promoveu o aumento das conversões, no entanto observa-se que os catalisadores Pt/D21_IM e Pt/D65_IM apresentam uma maior seletividade para com os produtos monoramificados.

O aumento da temperatura resulta num ligeiro aumento da conversão consequente do aumento das seletividades aos produtos indesejados.

O catalisador Pt/S65_IM foi testado com uma razão de H₂/*n*-C₁₀ de 7 com variação de temperatura (320 e 350 °C) no entanto não apresentou conversão catalítica.

- **Hidrogenação de Tolueno**

A reação deu-se a uma temperatura de 150 °C e com um caudal de reagente de 0.08 mL/min. Na Tabela 10 encontram-se os valores de conversão de tolueno dos diversos catalisadores testados, a tempo de registo de maior conversão (25 minutos).

Tabela 10 – Conversão de tolueno nos diferentes catalisadores testados.

Catalisador	Conversão de tolueno (%)
Pt/B_MM_T	14.47
Pt/B_IM_T	0.71
Pt/B_PI_T	0
Pt/B_MC_T	0.26
Pt/B65_IM_T	1.81
Pt/D_IM_T	2.01
Pt/D65_IM_T	3.35
Pt/S65_IM_T	2.92

Observando os resultados referidos acima e tendo em consideração as imagens de TEM, pode-se verificar que de todos os métodos de introdução das partículas de platina, nomeadamente a mistura mecânica, impregnação, permuta iónica e mecanoquímica, é a amostra preparada por mistura mecânica (Pt/B_MM_T) que apresenta uma maior conversão de tolueno. No entanto há que ter em conta que a presença de alumina pode ter influenciado este valor, dado que as partículas de platina se encontram diretamente imobilizadas na alumina, e como foi referido no Capítulo 1, a acidez do suporte, neste caso da alumina, poderá ter contribuído para uma maior atividade catalítica e, conseqüentemente, uma maior conversão [86, 91]. Dos restantes métodos, a impregnação é o que apresenta uma maior conversão de tolueno, estando de acordo com a análise TEM. Devido à reduzida dispersão das partículas de platina no carvão ativado, quando o catalisador é preparado pelo método de permuta iónica, não foi detetada a presença de metilciclohexano, pelo que a conversão de tolueno foi nula.

Realizando uma comparação entre as amostras com e sem tratamento oxidativo, nomeadamente os catalisadores Pt/B_IM_T, Pt/B65_IM_T, Pt/D_IM_T e Pt/D65_IM_T, é possível observar que ocorre um aumento na conversão de tolueno nas amostras que sofreram tratamento oxidativo, como seria esperado, uma vez que, como observado nas imagens TEM (figura 35E e F) os grupos funcionais introduzidos durante os tratamentos oxidativos promovem uma maior dispersão de Pt e uma distribuição mais homogénea.

Uma vez que a reação de hidrogenação ocorre maioritariamente na função metálica do catalisador, seria interessante analisar a influência do tamanho de partículas metálicas na conversão de tolueno.

Na figura 42 encontra-se a representação gráfica da conversão de tolueno em função do tamanho médio de partícula (valores da tabela 9), tendo sido retirados os valores do catalisador Pt/B_PI, uma vez que não apresenta conversão, e do catalisador Pt/S65_IM, pois trata-se de um material de diferente origem.

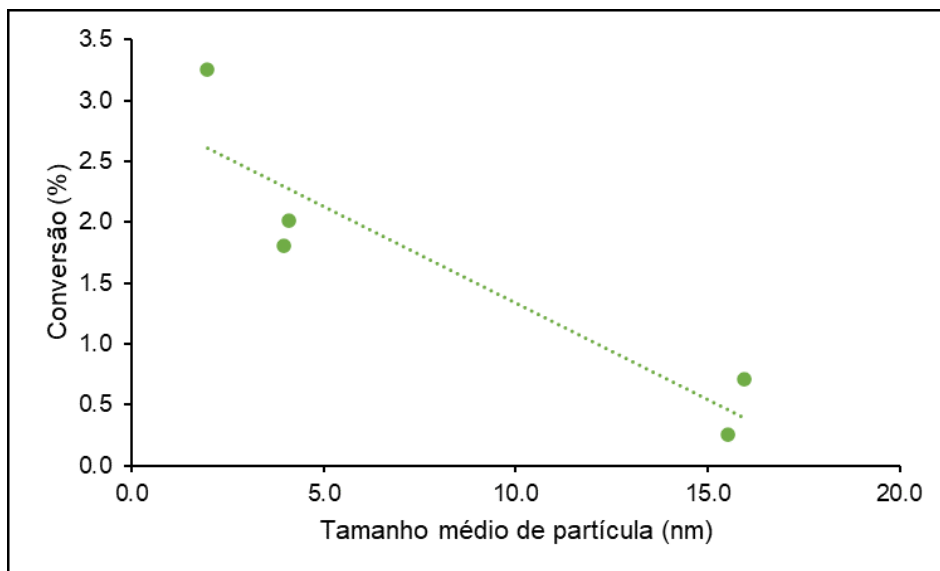


Figura 42 – Representação gráfica da conversão de tolueno em função do tamanho médio de partícula.

Analisando a figura 42 é possível observar que existe uma relação entre a conversão dos catalisadores na reação de hidrogenação do tolueno e o tamanho médio das partículas metálicas. Assim, observa-se que quanto menor o tamanho das partículas de platina maior a conversão de tolueno, sendo que o catalisador Pt/D65_IM apresenta a maior conversão de tolueno e o menor tamanho de partículas, estando de acordo com a imagem TEM do mesmo, que mostra uma boa dispersão e homogeneidade de partículas de platina.

No caso do catalisador Pt/S65_IM, a sua imagem TEM mostra uma dispersão homogénea de partículas, o que poderá justificar a sua conversão de tolueno, no entanto este apresenta um tamanho médio de partículas mais elevado que os outros catalisadores que sofreram tratamento oxidativo (Pt/B65 e Pt/D65).

Capítulo 4

Conclusões e Perspetivas Futuras

4. Conclusões e Perspetivas Futuras

O presente trabalho teve como objetivo a utilização de carvões ativados de origens distintas para, após imobilização de partículas de Pt, serem avaliadas as suas potencialidades como catalisadores bi-funcionais na reação de hidroisomerização de *n*-decano, onde os grupos superficiais dos materiais de carbono atuam como centros ácidos e as partículas de Pt imobilizada como centros metálicos. Foi também estudado o desempenho como catalisadores monofuncionais na reação de hidrogenação do tolueno, onde os materiais de carbono atuam unicamente como suportes das espécies ativas que são as partículas de Pt.

Dos cinco carvões ativados testados quatro eram carvões ativados industriais fornecidos pela empresa Ingevity, com a denominação A, B, C e D, e a quinta amostra (S) foi obtida a partir de resíduos de cortiça, fornecidos pela empresa Amorim Cork Insulation, tendo sido preparada em laboratório (Laboratório do Grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa).

Todas as amostras fornecidas pela Ingevity apresentam elevadas áreas superficiais, sendo que as amostras A e D apresentam maior volume microporoso e as amostras B e C possuem maior volume mesoporoso, enquanto a amostra S possui uma proporção de 50:50 de volume micro e mesoporoso. Em relação às características ácido/base, as amostras A, B e C possuem propriedades ácidas avaliadas por pH_{PZC} , enquanto as amostras D e S apresentam propriedades neutras e básica, respetivamente. Os carvões ativados B, D e S foram sujeitos a tratamento oxidativo, sendo que os dois primeiros foram selecionados devido as suas propriedades texturais, nomeadamente volume micro e mesoporoso.

A função metálica foi introduzida por diferentes métodos: mistura mecânica, impregnação, permuta iónica e mecanoquímica. Através das imagens TEM verificou-se que o método de impregnação foi o que permitiu obter melhor dispersão das partículas de platina. Por outro lado, verificou-se que o tratamento oxidativo possibilitou uma melhor dispersão e homogeneidade das partículas de platina na superfície das amostras de carvão ativado.

Os tratamentos térmicos realizados durante a calcinação e redução do metal, causaram alterações pouco significativas nas propriedades texturais, porém estes tratamentos influenciam a química superficial das amostras, ou seja, levam à decomposição dos grupos funcionais presentes, como é foi demonstrado pelas análises dos espetros de IV e termogramas.

De modo a avaliar as potencialidades das amostras como catalisadores bifuncionais recorreu-se à reação de hidroisomerização de *n*-decano. Os resultados apresentados demonstram que os catalisadores preparados não possuem atividade catalítica, mesmo no caso em que as amostras sofreram modificação da química superficial. No entanto tendo sido possível observar através das imagens TEM que as partículas metálicas se encontram imobilizadas na superfície dos carvões, sendo que no caso das amostras com tratamento oxidativo a imobilização é bastante mais dispersa e homogénea. Este resultado poderá ser justificado considerando que os carvões ativados não possuem centro ácidos com a acidez correta para que a reação de hidroisomerização ocorra, mesmo quando a química superficial é alterada.

A reação de hidrogenação do tolueno foi usada para avaliar a utilização destes materiais como suportes de partículas de Pt, que funcionam como únicos centros ativos, ou seja, como catalisadores monofuncionais. Os resultados apresentados mostram que os catalisadores que sofreram tratamento oxidativo possuem capacidades hidrogenantes, sendo que no caso do material D, este possui igualmente capacidade hidrogenante sem a necessidade de modificação da química superficial. Estes resultados levam-nos a concluir que a acidez do suporte poderá ter alguma influência na atividade catalítica. Foi também possível verificar que existe uma relação entre a conversão de tolueno e o tamanho médio das partículas metálicas, tendo-se observado que quanto menor o tamanho médio das partículas dispersas no suporte maior a conversão de tolueno.

- **Perspetivas Futuras**

Apesar das inúmeras vantagens, a versatilidade dos carvões ativados torna difícil uma explicação do seu comportamento catalítico. Futuramente, poder-se-á aprofundar o estudo da química superficial dos carvões industriais, uma vez que se mostrou ser um fator importante no comportamento destes materiais, recorrendo a diferentes técnicas, como por exemplo, as titulações de *Bohem*, ou alterando as condições do tratamento oxidativo, explorando diferentes agentes oxidantes, de forma a obter grupos funcionais diferentes na superfície da amostra, e/ou variando a concentração do agente, a temperatura a que ocorre o tratamento e o tempo de contacto entre este e a amostra.

Como suportes de espécies ativas, estes carvões ativados apresentam propriedades promissoras, uma vez que quando alterada a sua química superficial, permitem uma boa dispersão e homogeneidade das partículas metálicas. Perspetiva-se a deposição de outras partículas metálicas, assim como vias de introdução destas usando

metodologias mais ecológicas, como por exemplo a exploração dos protocolos de introdução por mecanoquímica, com vista a uma futura exploração das potencialidades destes materiais na área dos supercondensadores.

Bibliografia

- [1] T. M. Alslaibi, I. Abustan, M. A. Ahmad e A. A. Foul, "A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating," *Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 88, pp. 1183-1190, 2013.
- [2] F. Rodríguez-Reinoso e A. Sepúlveda-Escribano, "Porous carbons in adsorption and catalysis," em *Handbook of Surface and Interfaces of Materials*, Academic Press, 2001, pp. 309-355.
- [3] P. González-García, "Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, nº Parte 1, pp. 1393-1414, 2018.
- [4] S. Marques, *Different approaches to the development and use of carbon materials for water treatment purposes*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 2017.
- [5] A. S. Mestre, *Carvões activados a partir da cortiça: Avaliação das potencialidades para tratamento e análise de águas contaminadas*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 2009.
- [6] J. Biscoe e B. E. Warren, "An X-Ray Study of Carbon Black," *Journal of Applied Physics*, vol. 13, nº 6, pp. 364-371, 1942.
- [7] J. Menéndez-Días e I. Martín-Gullón, "Types of carbon adsorbents and their production," em *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier, 2006, pp. 1-47.
- [8] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol e K. S. W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, nº 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [9] M. Iwanow, T. Gärtner, V. Sieber e B. König, "Activated carbon as catalyst support: precursors, preparation, modification and characterition," *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, vol. 16, pp. 1188-1202, 2020.
- [10] W. M. A. W. Daud e A. H. Houshamnd, "Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon," *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 19, nº 3, pp. 267-279, 2010.
- [11] A. Linares-Solano, I. Martín-Gullón, C. Lecea e B. Serrano-Talavera, "Activated carbons from bituminous coal: effect of mineral matter content," *Fuel*, vol. 79, nº 6, pp. 635-643, 2000.
- [12] T. A. C. Badosz, "Surface chemistry of activated carbons and its characterization," em *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier, 2006, pp. 159-229.

- [13] L.-Y. Hsu e H. Teng, "Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal," *Fuel Processing Technology*, vol. 64, pp. 155-166, 2000.
- [14] C. C. Small, Z. Hashisho e A. C. Ulrich, "Preparation and characterization of activated carbon from oil sands coke," *Fuel*, vol. 92, nº 1, pp. 69-76, 2012.
- [15] A. Perrin, A. Celzard, A. Albinia, J. Kaczmarczyk, J. Marêché e G. Furdin, "NaOH activation of anthracites: effect of temperature on pore textures and methane storage ability," *Carbon*, vol. 42, nº 14, pp. 2855-2866, 2004.
- [16] A. Ahmad, M. Loh e J. Aziz, "Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption," *Dyes and Pigments*, vol. 75, nº 2, pp. 263-272, 2007.
- [17] Y. L. Wang, M. C. Zhang, X. Y. Shen, H. M. Wang, H. M. Wang, K. L. Xia, Z. Yin e Y. Y. Zhang, "Biomass-Derived Carbon Materials: Controllable Preparation and Versatile Applications," *Small*, vol. 17, nº 40, 2021.
- [18] M. A. Yahya, Z. Al-Qodah e C. Z. Ngah, "Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviewa*, vol. 46, pp. 218-235, 2015.
- [19] A. Carvalho, M. Galhetas, M. Andrade, M. Batista e A. Mestre, "Synthesis of biomass-derived activated carbons for liquid phase application," *BOLETIN DEL GRUPO ESPANOL DEL CARBON*, nº 39, pp. 13-18, 2016.
- [20] P. Carrott, M. R. Carrott, P. Mourão e R. Lima, "Preparation of Activated Carbons from Cork by Physical Activation in Carbon Dioxide," *Adsorption Science & Technology*, vol. 21, nº 7, pp. 669-681, 2003.
- [21] B. Cardoso, A. S. Mestre, A. P. Carvalho e J. Pires, "Activated Carbon Derived from Cork Powder Waste by KOH Activation: Preparation, Characterization, and VOCs Adsorption," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, nº 16, pp. 5841-5846, 2008.
- [22] A. Pintor, C. Ferreira, J. Pereira, P. Correia, S. Silva, V. Vilar, C. Botelho e R. Boaventura, "Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review," *Water Research*, vol. 46, nº 10, pp. 3152-3166, 2012.
- [23] A. Carvalho, B. Cardoso, J. Pires e M. Brotas de Carvalho, "Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH," *Carbon*, vol. 41, pp. 2873-2884, 2003.
- [24] A. S. Mestre e A. P. Carvalho, "Nanoporous Carbon Synthesis: An Old Story with Exciting New Chapters," em *Porosity - Process, Technologies and Applications*, IntechOpen, 2018, pp. 37-68.
- [25] Y. Gao, Q. Yue, B. Gao e A. Li, "Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating: A review," *Science of the Total Environment*, vol. 746, nº 141094, 2020.

- [26] H. Marsh e F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, 2006.
- [27] Suhas, V. Gupta, P. Carrott, R. Singh, M. Chaudhary e S. Kushwaha, "Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent," *Bioresource Technology*, vol. 216, pp. 1066-1076, 2016.
- [28] F. Rodríguez-Reinoso e M. Molina-Sabio, "Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview," *Carbon*, vol. 30, nº 7, pp. 1111-1118, 1992.
- [29] Cabot, "Safety data sheets (SDS)," 2022. [Online]. Available: <https://www.cabotcorp.com/responsibility/resource-library/safety-data-sheets>. [Acedido em 8 janeiro 2022].
- [30] Oxbow, "Activated carbon," 2015. [Online]. Available: <http://dev.oxbow.com/oxbowactivatedcarbon/newsite/products-and-services/activated-carbon/index.html>. [Acedido em 8 janeiro 2022].
- [31] Magnaflux, "Document Library : Activated Carbon Product Data Sheet," 2021. [Online]. Available: https://magnaflux.eu/en/Resources/Document-Library?FB_Values=F11178_C37_A4. [Acedido em 8 janeiro 2022].
- [32] S. Joshi, S. Shrestha e B. Shrestha, "Activated Carbon from Various Agricultural Wastes by H₃PO₄ Activation: Preparation and Characterization," *Chemical Engineering Technology*, vol. 44, nº 12, pp. 2327-2332, 2021.
- [33] M. Lillo-Ródenas, J. Juan-Juan, D. Cazorla-Amorós e A. Linares-Solano, "About reactions occurring during chemical activation with hydroxides," *Carbon*, vol. 42, nº 7, pp. 1371-1375, 2004.
- [34] A. Carvalho, M. Gomes, A. Mestre, J. Pires e M. B. d. Carvalho, "Activated carbons from cork waste by chemical activation with K₂CO₃: Application to adsorption of natural gas components," *Carbon*, vol. 42, nº 3, pp. 672-674, 2004.
- [35] M. Song, B. Jin, R. Xiao, L. Yang, Y. Wu, Z. Zhong e Y. Huang, "The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob," *Biomass and Bioenergy*, vol. 48, pp. 250-256, 2013.
- [36] A. Derylo-Marczewska, A. Swiatkowski, S. Biniak e M. Walczyk, "Effect of properties of chemically modified activated carbon and aromatic adsorbate molecule on adsorption from liquid phase," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 327, nº 1-3, pp. 1-8, 2008.
- [37] J. Jaramillo, V. Gómez-Serrano e P. Álvarez, "Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stones," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, nº 2-3, pp. 670-676, 2009.
- [38] P. Álvarez, J. García-Araya, F. Beltrán, F. Masa e F. Medina, "Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 283, nº 2, pp. 503-512, 2005.

- [39] I. Inal e Z. Aktas, "Enhancing the performance of activated carbon based scalable supercapacitors by heat treatment," *Applied Surface Science*, vol. 514, nº 145895, 2020.
- [40] H. Zhao, X. Lu, W. Yue, B. Sun, X. Wu e H. Lu, "Effects of additives on sucrose-derived activated carbon microspheres synthesized by hydrothermal carbonization," *Journal of Materials Science*, vol. 52, pp. 10787-10799, 2017.
- [41] A.-N. A. El-Hendawy, "Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon," *Carbon*, vol. 41, nº 4, pp. 713-722, 2003.
- [42] I. Silva, J. Vital, A. Ramos, H. Valente, A. d. Rego e M. Reis, "Oxydehydrogenation of cyclohexanol over carbon catalysts," *Carbon*, vol. 36, nº 7-8, pp. 1159-1165, 1998.
- [43] Z. Zhu, L. Radovic e G. Lu, "Effects of acid treatments of carbon on N₂O and NO reduction by carbon-supported copper catalysts," *Carbon*, vol. 38, nº 3, pp. 451-464, 2000.
- [44] M. Santiago, F. Stüber, A. Fortuny, A. Fabregat e J. Font, "Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol," *Carbon*, vol. 43, nº 10, pp. 2134-2145, 2005.
- [45] Y. El-Sayed e T. J. Bandoz, "A Study of Acetaldehyde Adsorption on Activated Carbons," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 242, nº 1, pp. 44-51, 2001.
- [46] V. Strelko, D. Malik e M. Streat, "Characterisation of the surface of oxidised carbon adsorbents," *Carbon*, vol. 40, nº 1, pp. 95-104, 2002.
- [47] I. I. Salame e T. J. Bandoz, "Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 264, nº 2, pp. 307-312, 2003.
- [48] C. Ania, J. Parra e J. Pis, "Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds," *Fuel Processing Technology*, vol. 79, nº 3, pp. 265-271, 2002.
- [49] M. Domingo-García, F. López-Garzón e M. Pérez-Mendoza, "Effect of Some Oxidation Treatments on the Textural Characteristics and Surface Chemical Nature of an Activated Carbon," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 222, nº 2, pp. 233-240, 2000.
- [50] Y. Xue, Y. Guo, Z. Zhang, Y. Guo, Y. Wang e G. Lu, "The role of surface properties of activated carbon in the catalytic reduction of NO by carbon," *Applied Surface Science*, vol. 255, nº 5, pp. 2591-2595, 2008.
- [51] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín e A. Mueden, "The creation of acid carbon surfaces by treatment with (NH₄)₂S₂O₈," *Carbon*, vol. 35, nº 10-11, pp. 1619-1626, 1997.
- [52] S. Barton, M. Evans, E. Halliop e J. MacDonald, "Acidic and basic sites on the surface of porous carbon," *Carbon*, vol. 35, nº 9, pp. 1361-1366, 1997.
- [53] M. Takaoka, H. Yokokawa e N. Takeda, "The effect of treatment of activated carbon by H₂O₂ or HNO₃ on the decomposition of pentachlorobenzene," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 74, nº 3-4, pp. 179-186, 2007.

- [54] P. A. Bazuła, A.-H. Lu, J.-J. Nitz e F. Schüth, "Surface and pore structure modification of ordered mesoporous carbons via a chemical oxidation approach," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 108, nº 1-3, pp. 266-275, 2008.
- [55] J. Przepiórski, "Activated carbon filters and their industrial applications," em *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, 7, Elsevier, 2006, pp. 421-474.
- [56] B. Xing, H. Chen e X. Zhang, "Efficient degradation of organic phosphorus in glyphosate wastewater by catalytic wet oxidation using modified activated carbon as a catalyst," *Environmental Technology*, vol. 38, nº 6, pp. 749-758, 2018.
- [57] J. P. Sousa, M. F. Pereira e J. L. Figueiredo, "Modified activated carbon as catalyst for NO oxidation," *Fuel Processing Technology*, vol. 106, pp. 727-733, 2013.
- [58] F. Rodríguez-Reinoso e A. Sepúlveda-Escribano, "Carbon as Catalyst Support," em *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc., 2008, pp. 131-155.
- [59] F. Rodríguez-Reinoso, *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*, Londres: Edward Arnold, 1995.
- [60] F. Pinna, "Supported metal catalysts preparation," *Catalysis Today*, vol. 41, nº 1-3, pp. 129-137, 1998.
- [61] E. Fontolan, E. C. Alegria, A. P. C. Ribeiro, M. N. Kopylovich, R. Bertani e A. J. Pombeiro, "Ball milling as an effective method to prepare magnetically recoverable heterometallic catalysts for alcohol oxidation," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 455, pp. 653-658, 2017.
- [62] M. E. Casco, S. Kirchoff, D. Leistenschneider, M. Rauche, E. Brunner e L. Borchardt, "Mechanochemical synthesis of N-doped porous carbon at room temperature," *Nanoscale*, vol. 11, pp. 4712-4718, 2019.
- [63] S. Fernandes, M. Andrade, C. O. Ania, A. Martins, J. Pires e A. P. Carvalho, "Pt/carbon materials as bi-functional catalysts for n-decane hydroisomerization," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 163, pp. 21-28, 2012.
- [64] K. P. Gopinath, D.-V. N. Vo, D. Gnana Prakash, A. Adithya Joseph, S. Viswanathan e J. Arun, "Environmental applications of carbon-based materials: a review," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 19, nº 1, pp. 557-582, 2021.
- [65] M. K. Jha, S. Joshi, R. K. Sharma, A. A. Kim, B. Pant, M. Park e H. R. Pant, "Surface Modified Activated Carbons: Sustainable Bio-Based Materials for Environmental Remediation," *Nanomaterials*, vol. 11, nº 11, p. 3140, 2021.
- [66] M. Lewoyehu, "Comprehensive review on synthesis and application of activated carbon from agricultural residues for the remediation of venomous pollutants in wastewater," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 159, nº 105279, 2021.
- [67] F. Ademiluti, S. Amadi e N. Amakama, "Adsorption and treatment of organic contaminants using activated carbon from waste Nigerian bamboo," *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, vol. 13, nº 3, pp. 39-47, 2009.

- [68] K. M. Dimpe, J. C. Ngila, P. N. Nomngongo e X. Wei, "Application of waste tyre-based activated carbon for the removal of heavy metals in wastewater," *Cogent Engineering*, vol. 4, nº 1, 2017.
- [69] L. Li, Y. Liu, J. Wang, S. Liu e T. Zhu, "Adsorption characteristics of activated carbon derived from scrap tires for malachite green: Influence of small organics," *Transactions of Tianjin University*, vol. 19, nº 6, pp. 425-429, 2013.
- [70] A. S. Meste, A. Bexiga, P. M., M. Andrade, M. Pinto, I. Matos, I. Fonseca e A. Carvalho, "Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K_2CO_3 : kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution," *Bioresource Technology*, vol. 102, nº 17, pp. 8253-8260, 2011.
- [71] A. S. Mestre, J. Pires, J. M. Nogueira, J. B. Parra, A. P. Carvalho e Conchi O. Ania, "Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure," *Bioresource Technology*, vol. 100, nº 5, pp. 1720-1726, 2009.
- [72] I. Cabrita, B. Ruiz, A. Mestre, I. Fonseca, A. Carvalho e C. Ania, "Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues," *Chemical Engineering Journal*, vol. 163, nº 3, pp. 249-255, 2010.
- [73] A. Mukherjee, J. A. Okolie, A. Abdelrasoul, C. Niu e A. K. Dalai, "Review of post-combustion carbon dioxide capture technologies using activated carbon," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 83, pp. 46-63, 2019.
- [74] N. A. Rashidi e S. Yusup, "An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 13, pp. 1-16, 2016.
- [75] M. L. Botomé, P. Poletto, J. Junges, D. Perondi, A. Dettmer e M. Godinho, "Preparation and characterization of a metal-rich activated carbon from CCA-treated wood for CO₂ capture," *Chemical Engineering Journal*, vol. 321, pp. 614-621, 2017.
- [76] J. Przepiórski, M. Skrodzewicz e A. Morawski, "High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO₂ adsorption," *Applied Surface Science*, vol. 225, nº 1-4, pp. 235-242, 2004.
- [77] F. Ochai-Ejeh, M. Madito, K. Makgopa, M. Rantho, O. Olaniyan e N. Manyala, "Electrochemical performance of hybrid supercapacitor device based on birnessite-type manganese oxide decorated on uncapped carbon nanotubes and porous activated carbon nanostructures," *Electrochimica Acta*, vol. 289, pp. 363-375, 2018.
- [78] T. Mitravinda, S. Anandan, C. S. Sharma e T. N. Rao, "Design and development of honeycomb structured nitrogen-rich cork derived nanoporous activated carbon for high-performance supercapacitors," *Journal of Energy Storage*, vol. 34, 2021.
- [79] S. Faraji e F. N. Ani, "The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating—A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42, pp. 823-834, 2015.

- [80] S. Saini, P. Chand e A. Joshi, "Biomass derived carbon for supercapacitor applications: Review," *Journal of Energy Storage*, vol. 39, p. 102646, 2021.
- [81] P. Mäki-Arvela, T. A. Kaka khel, M. Azkaar, S. Engblom e D. Y. Murzin, "Catalytic Hydroisomerization of Long-Chain Hydrocarbons for the Production of Fuels," *Catalysts*, vol. 8, nº 11, 2018.
- [82] W. Wang, C.-J. Liu e W. Wu, "Bifunctional catalysts for the hydroisomerization of n-alkanes: the effects of metal–acid balance and textural structure," *Catalysis Science & Technology*, vol. 9, nº 16, pp. 4162-4187, 2019.
- [83] A. Martins e N. Nunes, "Upgrading long chain n-alkanes from Fischer-Tropsch process using heterogeneous catalysts. Past, present and future trends.," em *Alkanes, Properties, Production and Applications*, Nova Science Publisher, 2019, pp. 43-68.
- [84] C. Bouchy, G. Hastoy, E. Guillon e J. Martens, "Fischer-Tropsch Waxes Upgrading via Hydrocracking and Selective Hydroisomerization," *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 64, nº 1, pp. 91-112, 2009.
- [85] F. Alvarez, F. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau e M. Guisnet, "Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes: 7. Influence of the Balance between Acid and Hydrogenating Functions on the Transformation of n-Decane on PtHY Catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 162, nº 2, pp. 179-189, 1996.
- [86] J. Chupin, N. Gnep, S. Lacombe e M. Guisnet, "Influence of the metal and the support on the activity and stability of bifunctional catalysts for toluene hydrogenation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 206, nº 1, pp. 43-56, 2001.
- [87] C. R. Ward, "Coal Geology," em *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Academic Press, 2003, pp. 45-77.
- [88] V. Calvino-Casilda, A. J. López-Peinado, C. J. Durán-Valle e R. M. Martín-Aranda, "Last Decade of Research on Activated Carbons as Catalytic Support in Chemical Processes," *Catalysis Reviews*, vol. 52, nº 3, pp. 325-380, 2010.
- [89] L. Giraldo, Moreno-Piraján e J. J. Hurtado, "Metal complexes supported on activated carbon as catalysts for the hydrogenation of anthracene," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 15, nº 5, p. 20170068, 2017.
- [90] A. Fuente, G. Pulgar, F. González, C. Pesquera e C. Blanco, "Activated carbon supported Pt catalysts: effect of support texture and metal precursor on activity of acetone hydrogenation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 208, nº 1-2, pp. 35-46, 2001.
- [91] J. Rynkowski, D. Rajski, I. Szyszka e J. R. Grzechowiak, "Effect of platinum on the hydrogenation activity of nickel catalysts," *Catalysis Today*, vol. 90, nº 1-2, pp. 159-166, 2004.
- [92] M. Williams, B. Fonfé, C. Woltz, A. Jentys, J. v. Veen e J. Lercher, "Hydrogenation of tetralin on silica–alumina-supported Pt catalysts II. Influence of the support on catalytic activity," *Journal of Catalysis*, vol. 251, nº 2, pp. 497-506, 2007.

- [93] S. K. Kumar, M. John, S. M. Pai, Y. Niwate e B. L. Newalkar, "Low temperature hydrogenation of aromatics over Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalyst," *Fuel Processing Technology*, vol. 128, pp. 303-309, 2014.
- [94] "Ingevity," 2022. [Online]. Available: <https://www.ingevity.com/>. [Acedido em 11 janeiro 2022].
- [95] "Amorim Cork Insulation," SOFTWAY, 2014. [Online]. Available: <https://www.amorimcorkinsulation.com/>. [Acedido em 11 janeiro 2022].
- [96] A. S. Mestre, R. A. Pires, I. Aroso, E. M. Fernandes, M. L. Pinto, R. L. Reis, M. A. Andrade, J. Pires, S. P. Silva e A. P. Carvalho, "Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal," *Chemical Engineering Journal*, vol. 253, pp. 408-417, 2014.
- [97] C. Ania, J. Parra e J. Pis, "Oxygen-induced Decrease in the Equilibrium Adsorptive Capacities of Activated Carbons," *Adsorption Science & Technology*, vol. 22, nº 4, pp. 337-351, 2004.
- [98] F. Rouquerol, J. Rouquerol e K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, London: Academic Press, 1999.
- [99] ISO 9277:2010, *Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method*, Switzerland, 2010.
- [100] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [101] B. Tayra R., J. Mauro S.O., B. Maurício R., M. Massi e R. Mirabel C., "Effect of different superficial treatments on structural, morphological and superficial area of Kraft lignin based charcoal," *Vibrational Spectroscopy*, vol. 99, pp. 130-136, 2018.
- [102] C. Ramirez-Gutierrez, R. Arias-Niquepa, J. Prías-Barragán e M. Rodriguez-Garcia, "Study and identification of contaminant phases in commercial activated carbons," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, nº 1, p. 103636, 2020.
- [103] J. Figueiredo, M. Pereira, M. Freitas e J. Órfão, "Modification of the surface chemistry of activated carbons," *Carbon*, vol. 37, nº 9, pp. 1379-1389, 1999.
- [104] M. J. Díaz, M. Ruiz-Montoya, A. Palma e M. Violante de-Paz, "Thermogravimetry Applicability in Compost and Composting Research: A Review," *Applied Sciences*, vol. 11, nº 4, p. 1692, 2021.
- [105] H. Liang e W. Shi, "Thermal behaviour and degradation mechanism of phosphate di/triacrylate used for UV curable flame-retardant coatings," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 84, nº 3, pp. 525-532, 2004.
- [106] S. Pennycook, "Transmission Electron Microscopy," em *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, Oak Ridge, TN, USA, Elsevier, 2005, pp. 240-247.

- [107] P. S. Kumar, K. G. Pavithra e M. Naushad, "Characterization techniques for nanomaterials," em *Nanomaterials for Solar Cells Applications*, Elsevier, 2019, pp. 97-124.
- [108] M. Nasrollahzadeh, M. Atarod, M. Sajjadi, S. M. Sajadi e Z. Issaabadi, "Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications," em *An Introduction to Green Nanotechnology*, vol. 28, London, Academic Press, 2019, pp. 199-322.
- [109] D. Dorfs, R. Krahne, A. Falqui, L. Manna, C. Giannini e D. Zanchet, "Quantum Dots: Synthesis and Characterization," em *Comprehensive Nanoscience and Technology*, vol. 1, Academic Press, 2011, pp. 219-270.

Anexos I

Certificado do 14^a Encontro Nacional de Química Física

Certificado de comunicação

Certifica-se que o(a) Senhor(a)

Catarina Isabel Mestre de Matos Salema

apresentou o/a Comunicação em Painel intitulado

Activated carbons as active supports for bifunctional catalysts: exploring the surface chemistry and Pt immobilization method

no/a 14^o Encontro Nacional de Química Física, de 29 a 31 março 2021

A Comissão Organizadora

Jorge Marques

Abstract do Poster apresentado no 14^a Encontro Nacional de Química Física

Activated carbons as active supports for bifunctional catalysts: exploring the surface chemistry and Pt immobilization method

C. Salema, ^{*,†} A.S. Mestre, ^{†,‡} A. Martins, ^{*,‡} A.P. Carvalho, ^{†,‡}

^{*} ADEQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, Rua Conselheiro Emídio Navarro, 1959-007 Lisboa, Portugal

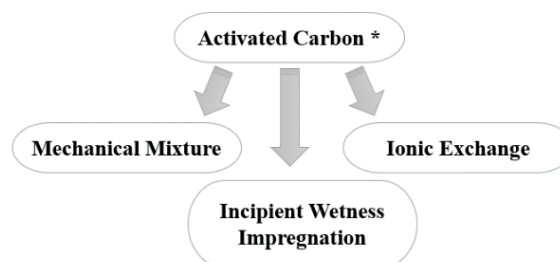
[†] Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Ed. C8, Campo Grande 1749-016 Lisboa, Portugal

[‡] Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Ed. C8, Campo Grande 1749-016 Lisboa, Portugal

Activated carbons are porous materials with a wide range of applications, especially for adsorption in gas and liquid phase. However, the high porosity and rich surface chemistry of this class of materials makes them appealing for other applications such as heterogeneous catalysis¹. In this work an activated carbon sample supplied by Ingevity, USA, was used as active support for the immobilization of Pt (1 wt.%) using several methods: mechanical mixture with commercial Pt/Al₂O₃, and incipient wetness impregnation and ionic exchange with Pt(NH₃)₄Cl₂.xH₂O. In some cases, prior to metal immobilization, the surface chemistry of the activated carbon was modified by performing oxidative treatments using optimized procedures².

The influence of the method of Pt introduction on the textural properties of the supported materials was studied through low temperature N₂ adsorption isotherms. The catalytic behavior of the bifunctional catalysts was explored in the hydroisomerization of long chain *n*-alkanes using *n*-decane as model molecule.

preparation



* Samples as received and after treatment with HNO₃ 21% and 65% (w/w).

Simplified scheme of samples

Acknowledgements: The authors acknowledge financial support from Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Portugal (UIDB/00100/2020), and Embrace Project (CEECIND/0137/2017).

(1) P. Serp, J.L. Figueiredo, *Carbon Materials for Catalysis*, Wiley, **2009**.

(2) S. Fernandes, M. Andrade, C.O. Ania, A. Martins, J. Pires, A.P. Carvalho, *Microporous Mesoporous Mater.* 163, **2012**, 21.

Anexo II

Certificado do Fórum de Engenharia Química e Biológica 2021



FEQB

Certificado de Participação

Concedemos este certificado a

Catarina Salema

Pela sua participação com o poster científico “Pt@activated carbons as bifunctional catalysts in hydroisomerization reaction” no Fórum de Engenharia Química e Biológica do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa em 2021

Lisboa, 10 de Junho de 2021



ISEL
Área Departamental de Engenharia Química



Abstract do Poster apresentado no Fórum de Engenharia Química e Biológica 2021

Pt@activated carbons as bifunctional catalysts in hydroisomerization reaction

C. Salema, ^{*,†}A.S. Mestre, ^{†,‡}A. Martins, ^{*,‡}A.P. Carvalho, ^{†,‡}

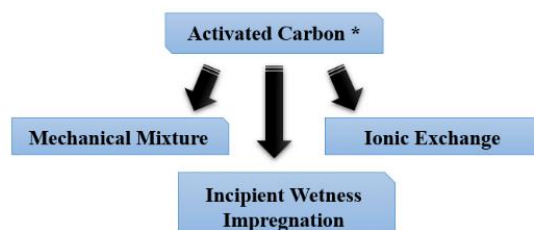
^{*} ADEQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, Rua Conselheiro Emídio Navarro, 1959-007 Lisboa, Portugal

[†] Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Ed. C8, Campo Grande 1749-016 Lisboa, Portugal

[‡] Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Ed. C8, Campo Grande 1749-016 Lisboa, Portugal

Activated carbons are porous materials with a wide range of applications, especially for adsorption in gas and liquid phase. However, the high porosity and rich surface chemistry of this class of materials makes them appealing for other applications such as heterogeneous catalysis¹. In this work an activated carbon sample supplied by Ingevity, USA, was used as active support for the immobilization of Pt (1 wt.%) using several methods: mechanical mixture with commercial Pt/Al₂O₃, and incipient wetness impregnation and ionic exchange with Pt(NH₃)₄Cl₂.xH₂O. In some cases, prior to metal immobilization, the surface chemistry of the activated carbon was modified by performing oxidative treatments using optimized procedures².

The influence of the method of Pt introduction on the textural properties of the supported materials was studied through low temperature N₂ adsorption isotherms. Thermogravimetric essays were performed to evaluate the influence of oxidative treatments on the thermal stability of the activated carbon samples. The catalytic behavior of the bifunctional catalysts was explored in the hydroisomerization of long chain *n*-alkanes using *n*-decane as model molecule.



* Samples as received and after treatment with HNO₃ 21% and 65% (w/w).

Figure 1 - Simplified scheme of samples preparation

Acknowledgements: The authors acknowledge financial support from Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Portugal (UIDB/00100/2020), and Embrace Project (CEECIND/0137/2017).

(1) P. Serp, J.L. Figueiredo, *Carbon Materials for Catalysis*, Wiley, **2009**.

(2) S. Fernandes, M. Andrade, C.O. Ania, A. Martins, J. Pires, A.P. Carvalho, *Microporous Mesoporous Mater.* **163**, **2012**, 21.

> Catálise Heterógena

Anexo III

Abstract da Apresentação do CQE Days 2021

Pt loaded activated carbons as bifunctional catalysts for isodewaxing reaction

Catarina Salema^a, Ana S. Mestre^{b,c}, Ana P. Carvalho^{b,c}, Angela Martins^{a,c*}^aADEQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, Rua Conselheiro Emídio Navarro, 1959-007 Lisboa, Portugal^bDepartamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Ed. C8, Campo Grande 1749-016 Lisboa, Portugal^cCentro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Ed. C8, Campo Grande 1749-016 Lisboa, Portugal

*amartins@deq.isel.ipl.pt

The hydroisomerization of long chain *n*-alkanes, commonly designated as isodewaxing reaction) aims to transform high molecular weight linear hydrocarbons from the Fischer-Tropsch process into low branched molecules with good cold-flow properties that integrate the formulation of fuels and lubricants [1]. The reaction occurs in the presence of a bifunctional catalyst comprising a noble metal, that is responsible for the hydrogenation/dehydrogenation steps, immobilized in a porous support with mild acidity, which is responsible for the isomerization step (Figure 1). The most used supports are zeolites or zeotypes, generally silicoaluminophosphates (SAPOs). However, the microporous nature of these materials is responsible for the occurrence of diffusion limitations that hinders the access to the active sites located inside the pores.

In this work, two samples of activated carbons supplied by Ingevity Co. USA were used as active support for the immobilization of Pt (1 wt.%) through impregnation method with $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [2]. Prior to the immobilization method the surface chemistry of the samples was modified by performing oxidative treatments with HNO_3 [2]. The textural properties of activated carbons samples were characterized by low temperature N_2 adsorption, the effect of oxidative treatments was assessed through thermogravimetric essays and FTIR spectroscopy. The catalytic behaviour of the bifunctional catalysts was studied in the hydroisomerization of *n*-decane at 320-350°C and WHSV of 6.6 and 11 h^{-1} .

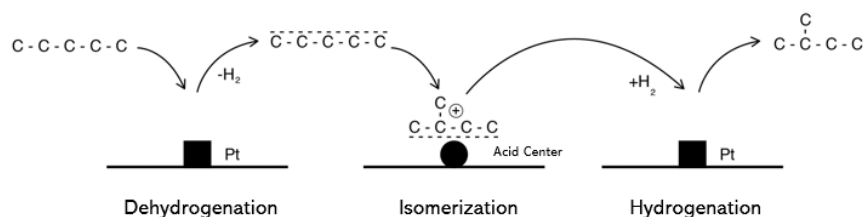


Figure 1. Simplified scheme for the hydroisomerization reaction of linear alkanes.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Portugal (UIDB/00100/2020), and Embrace Project (CEECIND/0137/2017). The authors also wish to thank Ingevity Co. USA for supplying the activated carbon samples.

References

- [1] A. Martins, J.M.Silva, F. Ramôa-Ribeiro, M.F. Ribeiro, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 104 (2011) 417-428
- [2] S. Fernandes, M. Andrade, C.O. Ania, A. Martins, J. Pires, A.P. Carvalho, *Microporous Mesoporous Mater.* 163, (2012) 21-28

Anexo IV

Propriedades texturais dos carvões ativados indústrias da empresa Ingevity

Tabela A.1: Propriedades dos carvões ativados industriais fornecidos de acordo com os dados disponibilizados pela empresa Ingevity.

Typical Properties						
Sample	Surface Area (m ² /g)	Pore Volume (cc/g)	pH	Iodine Number (mg/g)	MDI	Particle Size (d50, micron)
C190544	1400-1600	1.1-1.4	1.5-3	>900	—	—
C200209	1400-1800	1.1-1.3	4-6.4	>1000	>20	30-40
C200210	2000-2400	1.4-1.6	4-6.1	>1200	>25	30-40
X161131	1900	1.3	5.6	>1100	29	13.5

Anexo V

Cálculos realizados para a imobilização da platina nos materiais

De maneira a imobilizar 1 % de platina em 0.5 g de carvão ativado, foi necessário a realização dos seguintes cálculos para determinar a massa de precursor de platina, cloreto de tetraaminoplatina (II).

$$M (\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 334.12 \text{ g/mol}$$

$$M (\text{Pt}) = 195.08 \text{ g/mol}$$

$$1 \% = \frac{m}{0.5 \text{ g carvão ativado}} \Leftrightarrow m = 0.5 \times 0.01 = 0.005 \text{ g Pt}$$

$$\begin{array}{rcl} 334.12 \text{ g Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} & \text{—} & 195.08 \text{ g Pt} \\ X \text{ g Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} & \text{—} & 0.005 \text{ g Pt} \end{array}$$

$$X = 0.008 \text{ g de Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$$

Nos cálculos, as moléculas de água existentes no cloreto de tetraaminoplatina (II) usado não foram contabilizados para os cálculos.

Anexo VI

Reação de hidroisomerização do *n*-decano

- **Cromatograma tipo**

Por uma questão de simplicidade os picos de sinal obtidos foram divididos em quatro classes: produtos de *cracking*; bi-ramificados; monoramificados e produtos pesados.

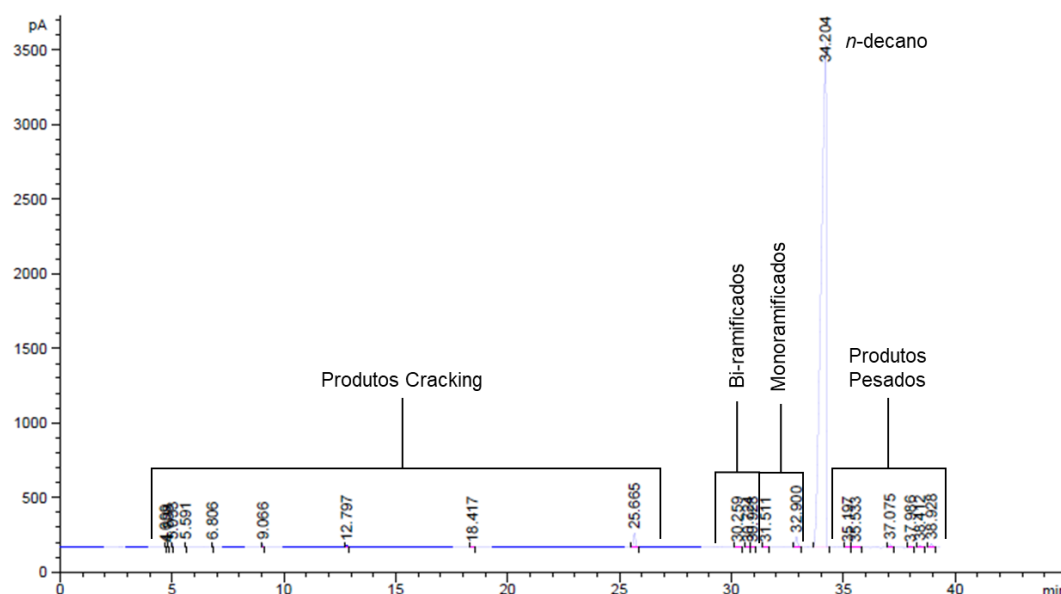


Figura A.1: Cromatograma tipo dos efluentes da reação de hidroisomerização do *n*-decano.

- **Cálculos para os estudos catalíticos**

- Seletividade

$$\text{Seletividade}_i = \frac{\text{fração molar}_i}{\text{fração molar de reagente convertido}} = \frac{X_i}{\sum X_{\text{produtos}}}$$

- Grau de conversão de *n*-decano (X)

$$X_{n-C_{10}} = \left(100 - \frac{X_{n-C_{10}}}{\sum X_{\text{produtos}} + X_{n-C_{10}}} \right) \times 100$$

- Atividade catalítica (mol/h.g)

A atividade catalítica (A) é a medida do efeito do catalisador sobre a velocidade de uma dada reação.

$$A = \frac{X \times Q_m}{m_{\text{catalisador}}}$$

Onde Q_m é o caudal molar (mol/h) e $m_{\text{catalisador}}$ é a massa de catalisador usada em cada ensaio.

Anexo VII

Reação de hidrogenação do tolueno

- **Débito de H₂**

$$M (\text{tolueno}) = 92.14 \text{ g/mol}$$

$$d = 0.865 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Razão Tolueno}/n\text{-Hexano} = 5.3$$

$$\text{Razão H}_2/\text{Tolueno} = 40$$

$$\text{Débito da mistura reacional } n\text{-hexano} + \text{tolueno} = 0.08 \text{ ml/min} = 4.8 \text{ ml/h}$$

$$\% \text{ Volume de tolueno} = 16 \%$$

$$\text{Débito de tolueno} = 4.8 \text{ ml/h} \times 0.16 = 0.768 \text{ ml/h}$$

$$\text{Débito molar de tolueno} = 0.768 \text{ ml/h} \times 0.865 \text{ g/cm}^3 \times \frac{1}{92.14} \text{ mol/h} = 0.00721 \text{ mol/h}$$

$$\text{Débito molar de H}_2 = 0.00721 \times 40 = 0.288 \text{ mol/h}$$

$$pV = nRT \Leftrightarrow V = nRT = 0.288 \times 0.082 \times 373.15 = 8.8 \text{ L/h H}_2$$

- **Cromatograma tipo**

A reação de hidrogenação apresenta um único produto, o metilciclohexano. Na figura A.3 encontra-se um cromatograma tipo para esta reação.

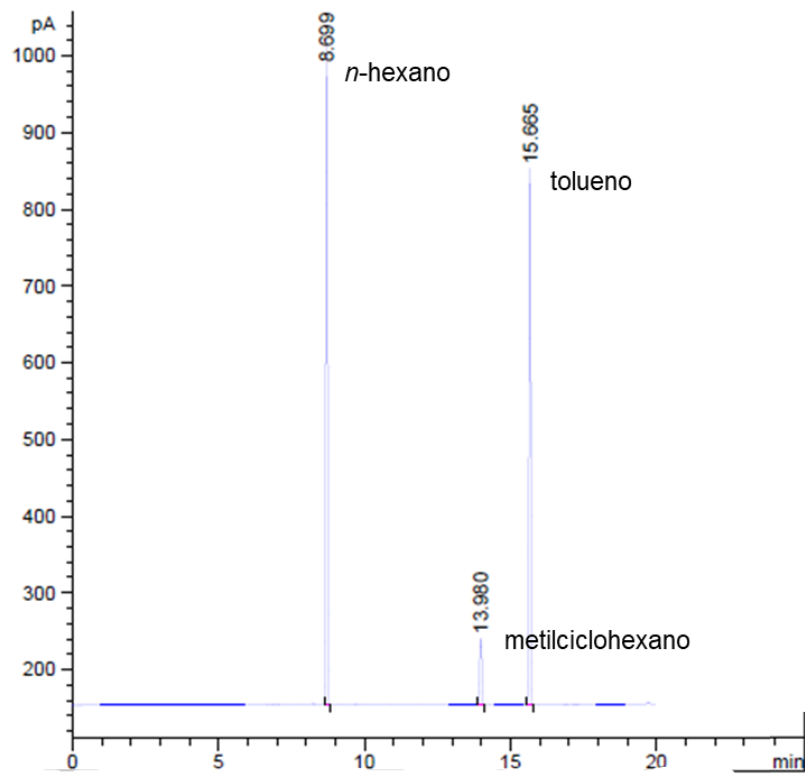


Figura A.2: Cromatograma tipo dos efluentes da reação de hidrogenação do tolueno.

- **Cálculos para os estudos catalíticos**

- Cálculo molar

$$\text{número de moles} = \frac{\text{área}_i}{n^\circ C_i}$$

- Cálculo da fração molar e da Percentagem molar

$$\text{Fração molar} = \frac{\frac{\text{área}_i}{n^\circ C_i}}{\sum \frac{\text{área}_i}{n^\circ C_i}}$$

A percentagem molar é calculada multiplicando a fração molar por 100.

- Grau de conversão de tolueno (X)

Uma vez que na reação de hidrogenação do tolueno apresenta um único produto, o cálculo pode ser simplificado do seguinte modo:

$$X_T = \left(\frac{100 - X_{\text{tolueno}}}{100} \right) \times 100$$

- Atividade catalítica (mol/h.g)

A atividade catalítica (A) é a medida do efeito do catalisador sobre a velocidade de uma dada reação.

$$A = \frac{X \times Q_m}{m_{\text{catalisador}}}$$

Onde Q_m é o caudal molar (mol/h) e $m_{\text{catalisador}}$ é a massa de catalisador usada em cada ensaio.