

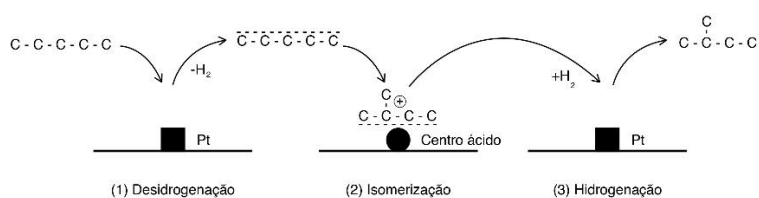


ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA

Estudo da potencialidade de materiais à base de carbono como catalisadores bifuncionais para reações de hidroisomerização



Bruno Daniel Ferreira dos Santos Bernardo

Licenciado

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

Orientadores: Doutora Ângela Maria Pereira Martins Nunes (ISEL)

Doutora Ana Paula Baptista Carvalho (FCUL)

Júri:

Presidente: Doutor Teodoro Trindade

Vogais: Doutora Ana Mestre

Doutora Ana Carvalho

Outubro 2019

A seguinte tese foi realizada no Laboratório de Química-Física e Catálise do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL), em colaboração com o Laboratório de Adsorção do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL).

Com base em alguns resultados obtidos foi apresentado um poster no ISySyCat, *International Symposium on Synthesis and Catalysis*, em Évora. (3-6 de Setembro).

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos os membros da minha família, pois sem o apoio incondicional destes não conseguiria percorrer este longo caminho académico. De todos eles, gostaria de agradecer principalmente aos meus pais e ao meu irmão, o suporte emocional, a paciência e o amor sempre foram razão da inexistência de impedimentos para a procura e obtenção de ensino superior.

Gostaria de agradecer a todos os meus colegas e amigos que me ajudaram em todos os momentos da minha vida, o caminho académico tornou-se bastante mais fácil com estes ao meu lado.

Agradeço às minhas orientadoras, Doutora Ângela Martins Nunes e Doutora Ana Paula Carvalho pela disponibilidade dentro e fora do laboratório, e por toda a ajuda disponibilizada para a elaboração da tese de mestrado.

Gostaria também de agradecer à Doutora Ana Mestre e ao Doutor Nelson Nunes pela ajuda disponibilizada no trabalho experimental.

Finalmente gostaria de agradecer a todas as pessoas que de alguma forma me apoiaram tanto a nível académico, como a nível pessoal. O apoio e ajuda destes possibilitou que o caminho percorrido até agora fosse mais fácil e mais divertido.

Bruno

“Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte,
não temeria mal algum, porque Tu estás comigo”

Salmos 23

Resumo

Na presente tese foram preparados catalisadores bifuncionais, tendo por base materiais de carbono, carbonizados ácidos (*acid char*) e carvões ativados obtidos a partir de hidrocarbonizados (*hydrochar*), para a reação de hidroisomerização de *n*-alcanos lineares de cadeia longa. Foi usado o *n*-decano como molécula modelo e o objetivo da reação é a produção de alcanos mono-ramificados.

Os carbonizados ácidos foram obtidos por tratamento com H₂SO₄ usando como precursores borras de café, maçaroca de milho e pó de cortiça. O carvão ativado foi preparado a partir do hidrocarbonizado obtido por tratamento hidrotérmico de uma mistura de sacarose e ácido acrílico, o qual foi ativado quimicamente com K₂CO₃.

A introdução da função metálica de platina foi realizada usando duas técnicas distintas, impregnação com um sal de platina, [Pt(NH₃)₄]Cl₂·H₂O, seguido de redução sob atmosfera de H₂, ou mistura mecânica com platina/alumina usando um moinho de bolas.

Dado que os resultados de ensaios catalíticos preliminares demonstraram que a porosidade do suporte desempenha um papel fundamental no processo de hidroisomerização testaram-se dois carvões comerciais com características texturais distintas, CP900 (microporoso) e NORIT SAE SUPER (microporoso + mesoporoso). Para permitir a introdução da função metálica por impregnação, estes materiais foram submetidos a um tratamento ácido. No caso da amostra NORIT SAE SUPER foi também preparada uma amostra introduzindo a função metálica por mistura mecânica usando o moinho de bolas.

Os materiais foram caracterizados antes e após as reações catalíticas recorrendo a várias técnicas, nomeadamente, isotérmicas de N₂ a baixa temperatura, pH_{PZC}, determinação do número total de centros ácidos, densidade aparente, microscopia eletrónica de varrimento, microscopia eletrónica de transmissão, FTIR e termogravimetria.

Em termos de resultados catalíticos, o maior valor de conversão obtido foi observado pelo catalisador CP21-Pt, tendo este um valor de 7,57% e em termos de seletividade os melhores resultados foram observados na utilização do catalisador NS21-Pt, tendo este um valor de aproximadamente 70% em produtos mono-ramificados.

Palavras-chave

Acid char (carbonizado ácido)

Hydrochar (hidrocarbonizado)

Carvões microporosos e mesoporosos

Impregnação com [Pt(NH₃)₄]Cl₂·H₂O

Mistura mecânica com platina/alumina

Catalisadores bifuncionais

Hidroisomerização de *n*-alcanos de cadeia longa

n-decano

Abstract

In the presente thesis, bifunctional catalysts were prepared having as their base carbon rich materials, acid char and activated carbons prepared from hydrochars, for the reaction of hidroisomerization of linear long chain n-alkanes. *n*-Decane was used as a model molecule and the reaction objetive is the production of mono-branched alkanes.

The acid chars were obtained by H₂SO₄ treatment using spent coffee grounds, corncob and cork dust powder as precursors. The activated carbons were prepared using a hydro char, obtained by hydrothermic treatment of a mixture of sucrose and acrylic acid, which was chemically ativated with K₂CO₃.

The introduction of the metal function, platinum was done using two diferent technics, impregnation with a salt of platinum, [Pt(NH₃)₄]Cl₂·H₂O, followed with reduction under a H₂ atmosphere or mechanic mixture with platinum/alumina using a ball mill.

Given that the catalytic results demonstrated that porosity of the support plays a fundamental role in the hidroisomerization process, two commercial activated carbons with distinct texturual characteristics were tested, CP900 (micropores) and NORIT SAE SUPER (mainly mesopores). To allow the introduction of the metal function by impregnation, this materials were submitted to an acid treatment. In NORIT SAE SUPER case, the metal function was also introduced by mechanical mixture using the ball mill.

The materials were characterized before and after the catalytic reactions using various techniques, namely, N₂ adsorption isotherm at low temperatures, pH_{PZC}, determination of total number of acid sites, apparent density, scanning electon microscopy, transmission electron microscopy, FTIR and thermogravimetric analysis.

In terms of catalytic results, the highest value was observed when using the catalyst CP21-Pt, having a value of 7,57% and in terms of selectivity, the best results were observed when using the catalyst NS21-Pt, having the value of approximately 70% of mono-branched products.

Key words

Acid char

Hydro char

Microporous carbons

Mesoporous carbons

Platinum salt

Platinum/alumina

Hidroisomerization of long chain n-alkanes

n-decane

Índice

Conteúdo

Agradecimentos	iii
Resumo.....	vi
Abstract	viii
Introdução.....	1
Capítulo 1	2
1.1 Carvões.....	2
1.1.1 Preparação de carvões ativados	3
1.1.2 Aplicações dos carvões ativados	4
1.1.4 Métodos alternativos de carbonização.....	4
1.1.3 Borrás de café.....	5
1.1.4 Pó de cortiça.....	6
1.2 Técnicas de caracterização.....	7
1.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	7
1.2.2 Isotérmicas de adsorção de N ₂	7
1.2.2.1 Equação de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T)	9
1.2.2.2 Método t para a obtenção do volume poroso	9
1.2.3 Determinação do pH no ponto de carga zero	11
1.3 Hidroisomerização de alcanos lineares de cadeia longa.....	13
1.3.1 Processo de Fischer-Tropsch.....	13
1.3.2 Objetivo da reação	14
1.3.3 Características de um catalisador ideal para a reação de hidroisomerização	14
1.3.4 Reações	16
1.3.5 Variáveis de importância para a reação.....	18
1.3.6 Processos a nível industrial	20
1.4 Contribuição da tese	22
Capítulo 2	23
Materiais e métodos	23
2.1 Produção dos catalisadores	23
2.1.1 Preparação dos carbonizados	23
2.1.2 Ativação do carbonizado a partir da sacarose	24
2.1.3 Tratamento ácido dos carvões comerciais.....	25
2.1.4 Introdução da função metálica	25
2.1.4.1 Introdução da platina por mistura mecânica.....	25

2.1.4.2	Introdução da platina por impregnação	26
2.2.	Metodologias utilizadas para a caracterização dos materiais	26
2.2.1	Densidade aparente	26
2.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão	27
2.2.3	Microscopia eletrônica de varrimento.....	27
2.2.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	27
2.2.5	pH no ponto de carga zero - pH_{PZC}	28
2.2.6	FTIR.....	28
2.2.7	Isotérmicas de adsorção.....	28
2.2.8	Número total de centros ácidos.....	29
2.3	Testes catalíticos	29
2.3.1	Pré-tratamentos utilizados para formar os catalisadores.....	29
2.3.1.1	Calcinação	29
2.3.1.2	Redução.....	30
2.3.1.3	Catalisadores cuja função metálica foi colocada por mistura mecânica	30
2.3.2	Reação de hidroisomerização do <i>n</i> -decano	31
Capítulo 3	33
3.1	Resultados e Discussão de resultados.....	33
3.1.1	Rendimentos na produção dos materiais de carbono	33
3.1.2	Densidade relativa.....	35
3.1.3	pH_{PZC}	35
3.1.4	Número total de centros ácidos.....	36
3.1.5	FTIR.....	37
3.1.6	Isotérmicas de adsorção de N_2	38
3.1.7	SEM.....	42
3.1.8	TEM	44
3.1.9	Termogravimetria.....	46
3.2	Reação de hidroisomerização	47
3.2.1	Influência do método de introdução da platina	47
3.2.1.1	Influência do número de bolas no moinho na mistura mecânica.....	47
3.2.1.2	Mistura mecânica vs impregnação.....	50
3.2.2	Influência do método de preparação dos suportes ácidos.....	53
3.2.2.1	Efeito da concentração de ácido	53
3.2.2.2	Influência da carbonização vs ativação	53
3.2.3	Carvões comerciais.....	55
Capítulo 4	60

4.1 Conclusões.....	60
4.2 Perspetivas de trabalho futuro	62
Capitulo 5	63
5.1 Bibliografia	63
5.2 Anexos.....	69
5.2.1 Secção de introdução dos reagentes	69
5.2.2 Secção da reacção.....	70
5.2.3 Secção de análise	70
5.2.4 Imagem do espetro IV da alumina	71
5.2.5 Imagens do moinho de bolas e vaso	71
5.2.6 Póster apresentado na IsySyCat.....	72
5.2.8 Reagentes utilizados no trabalho experimental	72
5.2.9 Cálculos para a introdução da platina por impregnação	73
5.2.10 Reacção de hidroisomerização do <i>n</i> -decano	73
5.2.11 Cálculo da seletividade e conversão	74
5.2.12 Fichas técnicas dos carvões ativados comerciais	75

Índice de figuras

Figura 1 - Representação da estrutura porosa de um carvão ativado, demonstrando alguns dos grupos funcionais na sua constituição, adaptado da referência 4.	3
Figura 2 - Esquema geral da ativação física ou química de um carvão ativado, adaptado da referência 4.	3
Figura 3 - Tipos de isotérmicas, adaptado da referência 29	8
Figura 4 - Representações <i>t</i> típicas para a adsorção de N ₂ em diferentes tipos de adsorventes: (a) não porosos, (b) mesoporosos, (c) microporosos – microporos de dimensões moleculares (ultramicroporos ¹) e microporos mais largos (supermicroporos ²), (d) microporos – apenas com supermicroporos. Adaptado da referência 32.	10
Figura 5 - Grupos funcionais presentes na superfície de um carvão, retirado da referência 34..	11
Figura 6 - Representação gráfica da relação pH _{PZC} e pH da mistura, adaptado da referência 35	12
Figura 7 - Esquema de produção de gasolinas através do gás natural, adaptado da referência 38.....	13
Figura 8 - Reações que ocorrem no catalisador, adaptado da referência 61	16
Figura 9 - Vários tipos de cracking, adaptado da referência 64.....	18
Figura 10 - Efeito da temperatura no rácio de isobutano e na atividade do catalisador, adaptado da referência 68	19
Figura 11 - Processo de hidroisomerização da Chevron, adaptado da referência 81.....	20
Figura 12 - Processo de hidroisomerização utilizado pela Mobil, adaptado da referência 83 ...	21
Figura 13 - Esquema da carbonização dos materiais com alto conteúdo em carbono	24

Figura 14 - Regime de temperatura utilizado para a calcinação usada para a preparação da amostra S-AC.....	24
Figura 15 - Regime de temperaturas utilizado para a calcinação	24
Figura 16 - Perfil de temperaturas utilizados para a análise.....	27
Figura 17 - Temperaturas utilizadas para a calcinação	30
Figura 18 - Perfil de temperaturas utilizada para a redução	30
Figura 19 - Perfil de temperaturas para os catalisadores cuja função metálica foi colocada por moinho de bolas.....	31
Figura 20 - Análise por infravermelhos do C-AC-Pt/Al ₂ O ₃ (13,5M) fresco e usado	37
Figura 21 - Isotérmica de adsorção do CP original, do CP65-Pt fresco e usado, do CP21-Pt fresco e usado e do CP21 e CP65 (pontos a cheio correspondem a pontos de desadsorção e pontos abertos correspondem a pontos de adsorção).....	38
Figura 22 - Isotérmica de adsorção do NS original, do NS21-Pt fresco e usado, do NS65-Pt/Al ₂ O ₃ 5B fresco e usado, do NS21 e NS65 (pontos a cheio correspondem a pontos de desadsorção e pontos abertos correspondem a pontos de adsorção).....	39
Figura 23 - Isotérmica de adsorção do C-AC-Pt/Al ₂ O ₃ (13,5M) 5B fresco (pontos a cheio correspondem a pontos de desadsorção e pontos abertos correspondem a pontos de adsorção).....	39
Figura 24 - Isotérmica de adsorção do S-AC, do S-AC-Pt/Al ₂ O ₃ 5B (usado) e do S-AC (após moinho de bolas) (pontos abertos correspondem a pontos de adsorção).....	40
Figura 25 - Hydro char obtido a partir da sacarose (S-HC), imagem à esquerda com ampliação de X 350, imagem à direita com ampliação de X 2000	42
Figura 26 – Carvão ativado obtido a partir da amostra S-HC (S-AC), imagem à esquerda com ampliação de X 350, imagem à direita com ampliação de X 2000.....	43
Figura 27 - Acid char obtido a partir do pó de cortiça 13,5M (C-AC (13,5M)), imagem à esquerda com ampliação de X 750, imagem à direita com ampliação de X 3000.....	43
Figura 28 - Imagem TEM da amostra NS21-Pt.....	44
Figura 29 - Imagem TEM da amostra CP65-Pt.....	
Figura 30 - Imagem TEM da amostra NS65-Pt.....	44
Figura 31 - Imagem TEM da amostra NS65-Pt/Al ₂ O ₃ 5B	
Figura 32 - Resultado obtido da temogravimetria do C-AC (13,5M)	46
Figura 33 - Conversão vs Seletividade do C-AC-Pt/Al ₂ O ₃ (13,5M) 3B.	47
Figura 34 - Conversão vs Seletividade do C-AC-Pt/Al ₂ O ₃ (13,5M) 5B.	48
Figura 35 - Conversão vs Seletividade do C-AC-Pt/Al ₂ O ₃ (18M) 3B.	49
Figura 36 - Conversão vs Seletividade do C-AC-Pt/Al ₂ O ₃ (18M) 5B.	49
Figura 37 - Conversão vs Seletividade do CG-AC-Pt/Al ₂ O ₃ 5B.	51
Figura 38 - Conversão vs Seletividade do CG-AC-Pt.....	51
Figura 39 - Conversão vs Seletividade do C-AC-Pt (13,5M).....	52
Figura 40 - Conversão vs Seletividade do S-HC-Pt/Al ₂ O ₃ 5B.....	54
Figura 41 - Conversão vs Seletividade do carvão CP65-Pt.	55
Figura 42 - Conversão vs Seletividade do carvão CP21-Pt.	56
Figura 43 - Conversão vs Seletividade do carvão NS21-Pt.....	56
Figura 44 - Conversão vs Seletividade do carvão NS65-Pt.....	57
Figura 45 - Conversão vs Seletividade do carvão NS65-Pt/Al ₂ O ₃ 5B.	57
Figura 46 - Esquema de uma unidade de catálise, retirado da referência 88	69
Figura 47 - Espetro IV da alumina na região 4000-500 cm ⁻¹ , adaptado da referência 85.....	71
Figura 48 - Vaso de ágata	71
Figura 49 - Moinho de bolas.....	71

Figura 50 - Póster apresentado	72
Figura 51 - Cromatograma tipo da reação de hidroisomerização do n-decano	74
Figura 52 - Ficha técnica do carvão ativado CP	75
Figura 53 - Ficha técnica do carvão ativado comercial NS	76

Índice de equações

Equação 1 - Equação de B.E.T.	9
Equação 2 - Equação para a obtenção do Número de moles adsorvido	9
Equação 3 - Equação para a obtenção da Área B.E.T.....	9
Equação 4 - Equação de Harkins e Jura, retirada da referência 31.....	10
Equação 5 - Fórmula utilizada para obter a densidade.....	27
Equação 6 - Conversão do n-decano.....	74
Equação 7 - Seletividade para a família de produtos i.....	74

Índice de tabelas

Tabela 1 - Rendimento mássico	33
Tabela 2 - Rendimento mássico para a produção do S-HC	34
Tabela 3 - Rendimento mássico para a produção de S-AC	34
Tabela 4 - Densidade relativa	35
Tabela 5 - pH_{PZC}	35
Tabela 6 - Número total de centros ácidos	36
Tabela 7 - Parâmetros texturais, A_{BET} , V_{micro} e V_{meso}	40

Lista de abreviaturas e acrónimos

ISEL: Instituto Superior de Engenharia de Lisboa;

FCUL: Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa;

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: *International Union of Pure and Applied Chemistry*);

NP: Norma Portuguesa;

TEM: Microscopia eletrónica de transmissão (do inglês: *Transmission Electronic Microscopy*);

SEM: Microscopia eletrónica de varrimento (do inglês: *Scanning Electron Microscopy*);

B.D.D.T.: Brunauer, Deming, Deming, Teller;

B.E.T.: Brunauer, Emmett, Teller;

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês: *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*);

IV: Infravermelho;

pH_{pzc}: pH no ponto de carga zero (do inglês: *pH at point zero charge*);

TGA: Análise termogravimétrica (do inglês: *Thermogravimetric analysis*);

HTC: Carbonização hidrotermal (do inglês: *Hydrothermal carbonization*);

AMC: Carbonização mediada por ácido (do inglês: *Acid-mediated carbonization*).

WHSV: Velocidade espacial (do inglês: *Weight Hourly Space Velocity*)

Lista de símbolos

Φ : tamanho de poro;

A_{BET} : área superficial aparente, determinada pelo método B.E.T.;

b : ordenada na origem;

c : constante da equação B.E.T.;

N : número de Avogadro;

n_{ads} : quantidade adsorvida;

n_{m} : quantidade adsorvida numa monocamada;

p : pressão;

p/p^0 : pressão relativa;

V_{meso} : volume mesoporoso;

V_{micro} : volume microporoso.

Introdução

Atendendo à necessidade de cada vez mais valorizarmos, reciclarmos e reaproveitarmos desperdícios, o estudo desenvolvido na presente tese pretende dar uma contribuição para uma sociedade mais sustentável, mostrando a possibilidade de valorização de resíduos provenientes da indústria ou agricultura com elevado teor em carbono para a produção de suportes de catalisadores bifuncionais. Os catalisadores preparados foram testados para a produção de produtos mono-ramificados, através da reação de hidroisomerização utilizando alcanos lineares de cadeia longa provenientes do processo de Fischer-Tropsch. Apresenta-se assim uma proposta para poupar as matérias-primas limitadas existentes no planeta, diminuir os resíduos produzidos pelas indústrias enquadrando-se pois nos princípios de uma economia circular.

Esta tese tem como objetivos a produção, caracterização e aplicação de catalisadores bifuncionais suportados em materiais de carbono, para a reação de hidroisomerização de alcanos de cadeia longa provenientes do processo Fischer-Tropsch, usando o *n*-decano como molécula modelo. Para tal realizou-se um estudo de otimização das características físico-químicas do suporte (porosidade e acidez) e a utilização de novas técnicas para a introdução da função metálica, neste caso particular a mistura mecânica recorrendo a um moinho de bolas, o que implicou a otimização de diversos parâmetros, nomeadamente, número e tamanho de bolas e tempo de utilização.

No capítulo 1 apresenta-se uma revisão bibliográfica acerca dos vários temas abordados na tese tais como o processo de Fischer-Tropsch, a reação de hidroisomerização de alcanos de cadeia longa, materiais de carbono, nomeadamente carvões ativados, bem como as várias técnicas de caracterização utilizadas.

No capítulo 2 apresenta-se o protocolo experimental seguido na preparação e caracterização dos catalisadores, bem como o procedimento dos testes catalíticos.

No capítulo 3 apresenta-se e discute-se todos os resultados obtidos na caracterização dos catalisadores e testes catalíticos.

No capítulo 4 apresenta-se as conclusões e perspetivas de trabalho futuro.

No capítulo 5 apresenta-se a bibliografia e os anexos.

Capítulo 1

1.1 Carvões

Desde do início da humanidade que as várias formas de carbono têm tido diferentes funções ao longo dos tempos. Uma das primeiras utilizações de materiais de carbono, em particular, madeira carbonizada e carvão vegetal foi como pigmentos utilizados para as pinturas rupestres^[1]. Uma das primeiras utilizações de materiais à base de carbono a nível industrial foi observada em Inglaterra em 1794, quando estes foram utilizados como agentes de branqueamento do açúcar^[2], contudo o grande avanço na produção de carvões ativados verificou-se na primeira guerra mundial, devido à utilização de carvões ativados nos filtros das máscaras de gás^[3,4].

Um carvão ativado é um material de carbono com elevada porosidade, o qual foi produzido através da ativação química ou física de um precursor com alto conteúdo em carbono. As matérias-primas para a produção destes materiais podem ser variadas, no entanto de um ponto de vista económico para produção em larga escala é necessário que os precursores tenham uma série de propriedades que os tornem viáveis para a carbonização seguida de ativação, nomeadamente, elevada densidade, baixo conteúdo em compostos inorgânicos e baixo custo. Desta forma, os precursores usados para a produção industrial de carvões ativados são, fundamentalmente, o carvão, a casca de coco e a madeira^[5].

A porosidade de um carvão ativado é um fator de elevada importância para a sua aplicabilidade. De acordo com a IUPAC podemos distinguir três tipos de poros, os microporos cujo diâmetro é menor que 2 nm, os mesoporos cujo diâmetro está compreendido entre 2 a 50 nm e os macroporos com diâmetro maior que 50 nm. Devido à importância dos microporos em processos de adsorção, estes podem ainda ser categorizados como ultramicroporos (diâmetro menor que 0,7 nm) e supermicroporos (diâmetro entre 0,7 e 2 nm). Esta porosidade resulta da remoção de matéria menos organizada na estrutura ou de átomos de carbono reativos no processo de ativação^[6]. Na figura 1 apresenta-se uma imagem da estrutura porosa de um carvão ativado.

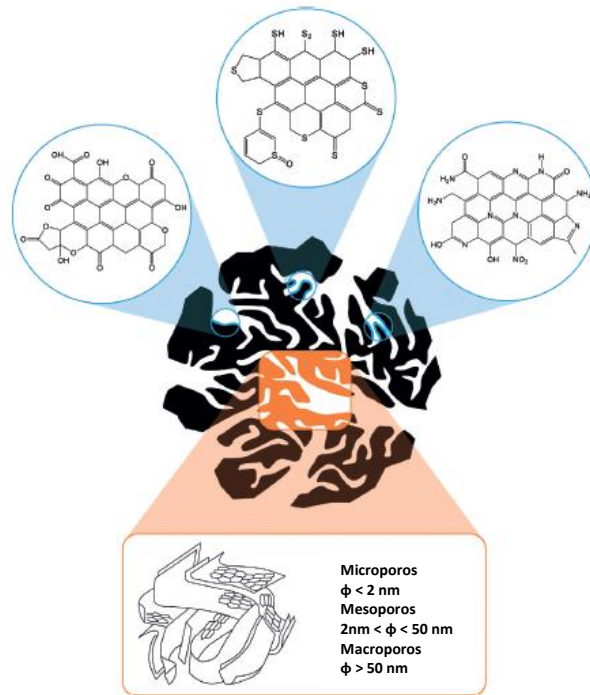


Figura 1 - Representação da estrutura porosa de um carvão ativado, demonstrando alguns dos grupos funcionais na sua constituição, adaptado da referência 4.

Os carvões ativados são constituídos maioritariamente por átomos de carbono, no entanto existem outros átomos na sua constituição, tais como átomos de oxigénio, nitrogénio e enxofre. Estes também podem ter na sua constituição matéria inorgânica proveniente do precursor utilizado durante o processo de formação do carvão ativado^[7].

1.1.1 Preparação de carvões ativados

Em termos de produção de carvões ativados, os vários processos estão classificados em duas categorias, ativação física ou térmica e ativação química. Na ativação física ocorre a gaseificação seletiva de átomos de carbono do precursor, enquanto que na ativação química existe uma co-carbonização do precursor com um agente oxidante. Na figura 2 mostra-se um esquema geral de um processo de ativação física ou química.

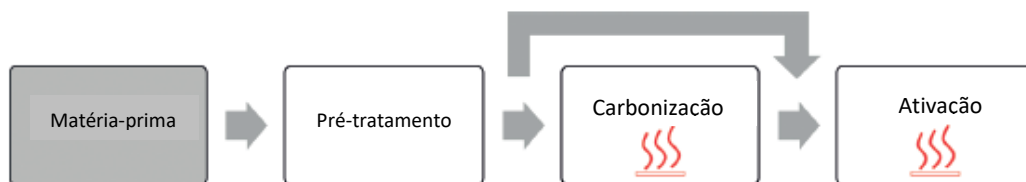


Figura 2 - Esquema geral da ativação física ou química de um carvão ativado, adaptado da referência 4.

Em termos de pré-tratamento, os mais comuns têm como objetivo obter um material como um tamanho de partícula específico, remover impurezas ou reduzir o conteúdo em matéria inorgânica do precursor^[4,7].

No caso da ativação física, o processo consiste, normalmente, em dois tratamentos térmicos consecutivos. O primeiro é uma carbonização sob uma atmosfera inerte, normalmente nitrogénio, para retirar compostos voláteis do material de partida obtendo-se um carbonizado (*char*). De seguida, durante a ativação, o *char* é parcialmente gaseificado com um agente oxidante (ex: vapor de água, dióxido de carbono ou uma mistura de ambos), levando à formação dos poros. A carbonização é feita a temperaturas entre 400°C-600°C, enquanto que o passo de ativação necessita de temperaturas entre 800°C-1000°C^[8].

Para a ativação química, o material de partida é misturado com um agente ativante, ZnCl₂, KOH, entre outros, e colocado numa atmosfera controlada à temperatura de 400°C-900°C, dependendo do agente ativante. Após o tratamento, o carvão ativado resultante necessita de ser lavado para remover qualquer dos produtos de reação que estejam a bloquear os poros^[8].

1.1.2 Aplicações dos carvões ativados

Devido às suas propriedades adsorventes, os carvões ativados são utilizados em vários processos de purificação, descoloração e separação com o objetivo de filtrar, remover ou modificar compostos presentes em gases ou líquidos. Como adsorventes, os carvões ativados têm vindo a ser estudados para vários tipos de funções, como por exemplo no armazenamento de metano, sendo utilizados por exemplo carvões ativados cujo precursor era a sacarose. Os carvões apresentavam uma área específica num intervalo de 694 m²/g – 2431 m²/g e demonstravam resultados positivos não só no armazenamento de metano, mas também na separação de CO₂-CH₄, melhorando a qualidade do biogás^[9].

Como suporte para catalisadores, estes materiais têm várias aplicações, como por exemplo na hidrogenação de ácidos gordos, em que os carvões ativados servem de suporte para catalisadores à base de paládio. As condições habituais de trabalho destes catalisadores são temperaturas até aproximadamente 200°C, pressão menor que 2,5 MPa e um excesso de hidrogénio de aproximadamente 10% por mole de matéria-prima^[10].

Outro exemplo de aplicação de um catalisador de paládio num suporte de carvão ativado é a purificação do ácido tereftálico, através da hidrogenação do ácido 4-formilbenzóico. Neste caso as condições de trabalho são uma temperatura entre 100°C-300°C e uma pressão de aproximadamente 200-1500 psi^[11].

1.1.4 Métodos alternativos de carbonização

De modo a substituir a metodologia convencional de carbonização, para criar processos mais verdes e tornar possível a utilização de novos precursores foram investigadas novas metodologias de carbonização, a carbonização hidrotermal (HTC) e a carbonização mediada por ácido (AMC).

A carbonização hidrotermal é um tratamento que tem como inspiração o processo natural de formação de carvão e é um processo *eco-friendly*, pois converte biomassa num material rico em carbono com a utilização de água como solvente, temperaturas medianas, uma pressão auto-gerada e ocorre em poucas horas sem emissão de CO₂. Algumas das vantagens da carbonização hidrotermal, em comparação com o processo convencional incluem a produção de carbonizados com um alto conteúdo de grupos oxigenados e a possibilidade de controlar a morfologia do material^[4]. Foram já realizados estudos utilizando a carbonização hidrotermal da sacarose para obter o precursor para a produção de carvões ativados para a adsorção de compostos farmacêuticos. Os materiais produzidos apresentavam A_{BET} num intervalo de 694 m²/g – 2431 m²/g e demonstravam ter uma capacidade de adsorver compostos farmacêuticos, neste caso paracetamol e iopamidol, melhor que carvões ativados comerciais^[12].

A carbonização mediada por ácido é um tratamento que ocorre à pressão atmosférica e em alguns casos, a temperaturas baixas ($\pm 100^{\circ}\text{C}$)^[4].

Dependendo do ácido utilizado (H₂SO₄ ou H₃PO₄), o *acid char* obtido pode conter grupos de enxofre ou fósforo, que aumentam a reatividade destes materiais para a ativação^[4]. Estudos feitos com carvões ativados preparados usando como precursor o material obtido por carbonização de biomassa (sisal) mediada por ácido mostraram que esta metodologia permite preparar amostras com uma área específica num intervalo de 600 m²/g – 2300 m²/g. Em comparação com carvões ativados comerciais, os carvões ativados preparados demonstraram melhores resultados na remoção de compostos farmacêuticos^[13].

Através da utilização de métodos alternativos de carbonização (HTC e AMC) foi possível estudar a utilização de novos precursores, tendo sido aplicado a carbonização mediada por ácido às borras de café e ao pó de cortiça.

1.1.3 Borras de café

A *International Coffee Organization* estima que em 2018/19 a maior produção mundial de café seja proveniente da América do Sul^[14].

Na preparação tradicional da bebida de café, a água a ferver passa por um filtro que contem café torrado moído, sendo que a água infiltra-se e absorve compostos e essências do café. Após o processo, o sólido que resulta são as borras de café, sendo este o resíduo principal obtido. Este resíduo é constituído por proteínas, lípidos, celulose, cinzas, taninos, cafeína e maioritariamente por extratos não-azotados^[15].

Existem estudos feitos com o objetivo de valorizar estes resíduos, alguns dos quais a sua utilização no cultivo de cogumelos comestíveis^[16] no qual se confirmou as potencialidades das borras de café como substrato, para além disso devido à degradação parcial da cafeína e de taninos, promovida pelos cogumelos, o resíduo restante torna-se menos tóxico, podendo por isso considerar-se o seu uso para alimentação animal^[15].

As borras de café foram também já testadas para a produção de biodiesel^[17] devido à elevada concentração de lípidos dos quais triglicerídeos e ésteres de álcoolditerpeno.

A aplicação como adsorventes para a remoção de corantes catiónicos no tratamento de águas residuais^[18], mostrou também que esta poderá ser uma valorização destes resíduos.

A utilização de borras de café para a produção de carvões ativados também foi estudada, neste caso este resíduo era quimicamente ativado com a utilização de H_3PO_4 , tendo a sua porosidade sido investigada^[19].

1.1.4 Pó de cortiça

Dependendo do tipo de processo pelo qual a cortiça passa para se obter um produto final, podem existir tipos diferentes de pó de cortiça, no entanto este resíduo é obtido em grande parte nos tratamentos finais da cortiça e dos seus produtos, incluindo polimentos, cortes e outro tipo de acabamentos^[20]. Habitualmente, todos os diferentes tipos de pó de cortiça são misturados e utilizados como “*burning powder*”, sendo conseqüentemente utilizados para a produção de energia em caldeiras a nível industrial devido ao seu alto valor energético^[21].

De acordo com o as normas portuguesas NP-114 e NP-273 o pó de cortiça é um material com as dimensões menores que 0,25 mm^[22], sendo este constituído por suberina, lenhina, celulose, hemicelulose, extrativos e componentes inorgânicos^[23].

Como matéria-prima, o pó de cortiça pode ser utilizado como substituto da madeira^[24], sendo que este é misturado com resinas de polietileno, compostos inorgânicos de cálcio, um agente formador de espuma e um agente aglomerante, podendo este material ser utilizado para as solas de sapatos e na manufatura de mobiliário.

Também têm vindo a existir estudos e investigação na utilização do pó de cortiça para a produção de novos materiais compósitos^[22], sendo que a utilização deste resíduo já era feita para a produção de linóleo^[25].

Como matéria-prima para a produção de carvões ativados também surgem trabalhos realizados, sendo este por exemplo utilizado na produção de carvões ativados para a adsorção de compostos farmacêuticos. Neste trabalho o pó de cortiça era ativado quimicamente e fisicamente, demonstrando $A_{BET} \geq 900 \text{ m}^2/\text{g}$, sendo que estes tinham a capacidade de adsorver compostos farmacêuticos. Comparativamente com os carvões ativados comerciais utilizados para esta função, os carvões produzidos e estudados revelaram ter resultados semelhantes ou melhores^[26].

1.2 Técnicas de caracterização

No seguinte subcapítulo será feita uma breve explicação dos fundamentos teóricos das técnicas de caracterização usadas para estudar as propriedades químicas e texturais dos catalisadores estudados e dos seus precursores.

1.2.1 Microscopia Eletrónica de Transmissão

Em 1931 Knoll e Ruska construíram aquele que é considerado o primeiro microscópio eletrónico de transmissão (TEM). Após se aperceberem que a resolução de um microscópio que usasse eletrões em vez de luz visível seria várias ordens de grandeza superior à do microscópio ótico, devido ao menor comprimento de onda do eletrão. Embora a ampliação resultante fosse de apenas 14,4 vezes, foi possível formar as primeiras imagens, e nos anos a que se seguiram a microscopia eletrónica não parou de evoluir^[27]. Num microscópio eletrónico de transmissão uma amostra fina é irradiada com um feixe de eletrões de densidade de corrente uniforme^[28]. A utilização de eletrões tem como principal vantagem a elevada resolução, mas tem implicações ao nível da construção deste tipo de equipamento: as lentes utilizadas para colimar o feixe têm que ser magnéticas e o interior do TEM tem de ser mantido em vácuo. O sistema de formação de imagem de um TEM é constituído, genericamente, pelos mesmos componentes que um microscópio ótico de transmissão: a fonte de iluminação, canhão de eletrões, o sistema de iluminação que faz incidir o feixe sobre a amostra, a lente objetiva, com uma amostra transparente no meio do seu campo magnético, que tem por função formar a imagem, o sistema de ampliação e projeção e o detetor, ecrã e/ou máquina fotográfica e/ou câmara CCD.

Atualmente, a microscopia eletrónica de transmissão tornou-se uma ferramenta poderosa que permite obter grandes quantidades de informação sobre o material, tal como a caracterização da morfologia e a determinação da estrutura cristalina, bem como a análise quantitativa de defeitos cristalinos, relacionando-a com zonas específicas da amostra. Para além disso, é também possível determinar a composição química local por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), usando como sonda o feixe de eletrões. A microscopia eletrónica de transmissão é essencial em várias áreas relacionadas com materiais, sendo usada muitas vezes conjuntamente com a microscopia eletrónica de varrimento (SEM), tendo ambas contribuído para o desenvolvimento de materiais avançados^[28].

1.2.2 Isotérmicas de adsorção de N₂

Sendo a catálise um fenómeno de superfície, o conhecimento da área específica e repartição da dimensão dos poros de um catalisador é um auxiliar importante para a interpretação dos resultados catalíticos dado que os centros ativos se encontram maioritariamente na microporosidade do catalisador. A adsorção de gases, como o nitrogénio, é uma aproximação convencional e clássica usada para caracterizar a microporosidade ($\phi < 2\text{nm}$) e mesoporosidade

($2\text{nm} < \phi < 50\text{nm}$) nos materiais porosos Neste trabalho recorreu-se ao traçado das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a -196°C .

As isotérmicas conhecidas foram agrupadas por Brunauer, Deming, Deming e Teller (classificação BDDT) em cinco tipos, sendo recentemente considerado um sexto tipo de isotérmica, devendo usar-se como referência a classificação que é apresentada na figura 3.

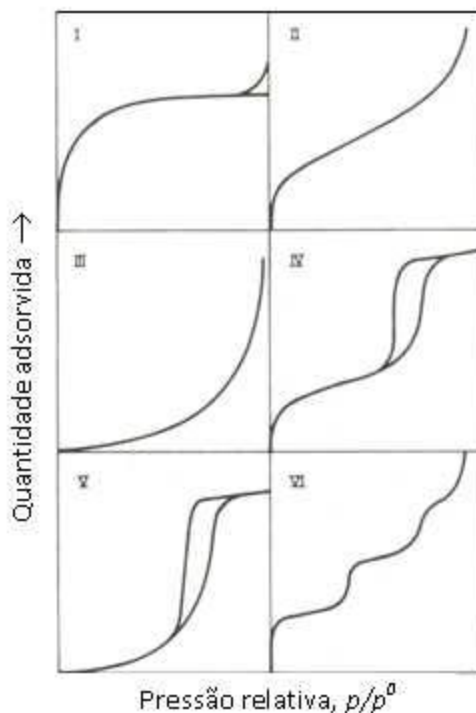


Figura 3 - Tipos de isotérmicas, adaptado da referência 29

A isotérmica do tipo I, ou isotérmica de Langmuir é característica da adsorção química, ou da adsorção física em sólidos exclusivamente microporosos, como é o caso dos zeólitos. Apenas nestes dois casos está impedida a adsorção em multicamada, praticamente desde o início, o que justifica o patamar que se estende até à pressão de saturação. A isotérmica do tipo II é característica da adsorção física que ocorre em sólidos não porosos, e a isotérmica do tipo III é, quase desde o início, convexa em relação ao eixo das abcissas o que indica uma adsorção menos energética do que a que ocorre na isotérmica do tipo II. As isotérmicas do tipo IV e V são características de superfícies que têm micro e mesoporosidade, sendo possível a adsorção em multicamadas. A isotérmica do tipo VI traduz um caso muito particular da adsorção física em superfícies muito homogêneas^[29].

Através das isotérmicas de adsorção obtidas e dos dados provenientes destas é possível retirar parâmetros texturais de grande importância como a área específica, A_{BET} e volumes porosos do material. Para obter estes parâmetros é necessário aplicar os modelos matemáticos de seguida apresentados.

1.2.2.1 Equação de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T)

A aplicação da equação de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) permite a determinação da área superficial específica (A_{BET})^[30], parâmetro este que é muito importante para a monitorização dos processos desenvolvidos ao longo dos estudos realizados com materiais porosos. De seguida está apresentada a equação B.E.T.:

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{n\left(1 - \frac{p}{p^0}\right)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c - 1}{n_m c} \left(\frac{p}{p^0}\right)$$

Equação 1 - Equação de B.E.T.

onde p e p^0 correspondem, respetivamente, à pressão de equilíbrio e à pressão de saturação à temperatura a que o ensaio é realizado, -196°C , n representa a quantidade adsorvida à pressão p , n_m a quantidade adsorvida na monocamada e c a constante B.E.T.. A representação gráfica da equação B.E.T., permite-nos determinar o número de moles adsorvidas na monocamada, através do declive (m) e da ordenada na origem (b) da reta ajustada aos resultados experimentais numa zona restrita de pressões relativas, pela utilização da equação apresentada:

$$n_m = \frac{1}{m + b}$$

Equação 2 - Equação para a obtenção do Número de moles adsorvido

Deste modo a área específica, A_{BET} , é determinada a partir da equação seguidamente apresentada:

$$A_{BET} = N \times n_m \times a_m(N_2)$$

Equação 3 - Equação para a obtenção da Área B.E.T.

Onde N é a constante de Avogadro, n_m a quantidade adsorvida na monocamada e a_m (N_2) a área média ocupada por molécula de adsorvato na monocamada (para o nitrogénio $a_m = 1,62 \times 10^{-19} \text{ m}^2$).

1.2.2.2 Método t para a obtenção do volume poroso

O método t de análise de isotérmicas, proposto por Lippens e de Boer, é um método empírico que permite avaliar a microporosidade dos sólidos através da comparação gráfica das isotérmicas das amostras em estudo com uma “curva t ” (isotérmica padrão, determinada num sólido não poroso)^[30]. Esta isotérmica é definida por n/n_m vs p/p^0 onde n é a quantidade adsorvida e n_m é a quantidade adsorvida na monocamada. A representação gráfica da quantidade adsorvida (n), obtida na isotérmica experimental para um dado valor de p/p^0 , vs o valor de t obtido através da equação de Harkins e Jura^[31], permite obter o volume microporoso (V_{micro}) através da

extrapolação do troço reto para a ordenada na origem. De seguida é apresentada a equação de Harkins e Jura:

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log \frac{p}{p^0}} \right]^{0,5}$$

Equação 4 - Equação de Harkins e Jura, retirada da referência 31

Conjugando a quantidade adsorvida obtida a partir da isotérmica de adsorção experimental em função dos valores de t , várias representações são possíveis de ser observadas para os diferentes tipos de adsorvente, tal como apresentada na figura 4:

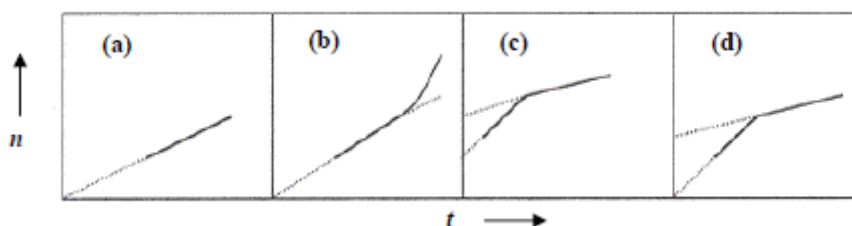


Figura 4 - Representações t típicas para a adsorção de N_2 em diferentes tipos de adsorventes: (a) não porosos, (b) mesoporosos, (c) microporosos – microporos de dimensões moleculares (ultramicroporos¹) e microporos mais largos (supermicroporos²), (d) microporos – apenas com supermicroporos. Adaptado da referência 32.

No caso (a), a representação é linear desde a origem, o que traduz a presença de um sólido com características de textura idênticas às do sólido de referência, isto é, sem porosidade, em que a adsorção se processa inicialmente em mono e depois em multicamada. No caso (b), observa-se um desvio positivo para valores elevados de t , que revela efeitos de capilaridade, o que mostra que o sólido em análise é mesoporoso. No caso (c) e (d), os desvios negativos para baixos valores de t indicam a existência no adsorvente com microporos que são preenchidos com adsorvato a pressões muito reduzidas. No caso (c) existem ultra e supermicroporos, enquanto que no caso (d) só existem supermicroporos.

Para a determinação do volume poroso total foi aplicada a regra de Gurvich, segundo a qual o valor de volume poroso total é determinado a partir da quantidade adsorvida no ponto experimental onde a pressão relativa (p/p^0) é a mais próxima de 1. A subtração dos valores de volume poroso total com o volume microporoso permite estimar o volume mesoporoso.

Kenneth Sing desenvolveu o método α_s , sendo esta uma modificação do método t . Este método dispensa o conhecimento de t que é substituído pela razão entre a quantidade adsorvida e a quantidade adsorvida a uma pressão relativa seleccionada, geralmente 0,4, sendo este um método que permite avaliar a microporosidade dos sólidos através da comparação gráfica das isotérmicas das amostras em estudo com as isotérmicas de uma material quimicamente semelhante não poroso.

1.2.3 Determinação do pH no ponto de carga zero

O pH de uma suspensão de carvão em água é um indicador da natureza química do carvão e dos grupos funcionais neles existente. Em solução os centros ácidos de Brønsted tendem a doar os seus prótons para as moléculas de água tornando a sua superfície negativamente carregada. Já as bases de Lewis aceitam os prótons da solução ficando a superfície carregada positivamente. É sabido que os grupos funcionais que possuem oxigênio comportam-se como ácidos de Brønsted, doando prótons e criando um ambiente com $\text{pH} < 7$ no carvão. Já as propriedades básicas surgem da aceitação dos prótons quer pelos planos aromáticos no carvão quer por complexos existentes na superfície (pironas)^[33]. A superfície de um carvão é composta por estes grupos funcionais, sendo estes responsáveis pelo seu carácter anfotérico, pelo seu pH em soluções aquosas e pela sua carga superficial.

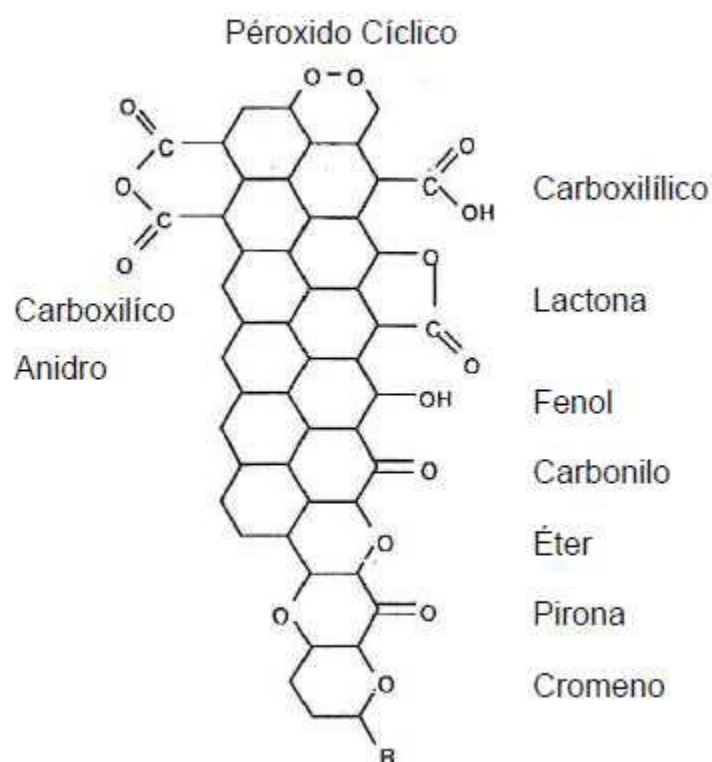


Figura 5 - Grupos funcionais presentes na superfície de um carvão, retirado da referência 34

Os grupos funcionais carbonilos, carboxílicos, fenólicos, hidroxilos e lactona contribuem para o carácter ácido do carvão. Já as estruturas de pironas, cromeno e quinona contribuem para o carácter básico. A determinação do pH no ponto de carga zero, pH_{PZC} , ou seja, o valor de pH ao qual a superfície do material apresenta carga superficial globalmente nula é importante pois torna possível avaliar a tendência de um material possuir carga negativa ou positiva na sua superfície.

Segundo o modelo de Noh e Schwarz, se o pH_{PZC} possui um valor igual ao do pH da água ($pH=7$), o pH da mistura (água - carvão) não irá depender da massa de amostra presente. Se o valor do pH_{PZC} é diferente de 7, a variação do valor de pH resulta da dissociação de grupos ionizáveis na superfície. Ou seja, quando o pH_{PZC} é maior do que 7, o pH da mistura vai aumentar levando os grupos presentes na superfície a ficar carregados positivamente para valores de pH inferiores ao do pH_{PZC} do material. Quando o pH_{PZC} é menor do que 7, o pH da mistura diminui pois os grupos existentes na superfície tem tendência a ficar carregados negativamente para valores de pH superiores ao do pH_{PZC} do material. Estas duas situações encontram-se representadas na figura seguinte^[35].

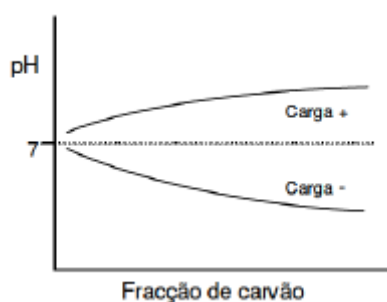


Figura 6 - Representação gráfica da relação pH_{PZC} e pH da mistura, adaptado da referência 35

A determinação do pH_{PZC} pode ser efectuada de por diferentes métodos, como a titulação potenciométrica e a titulação mássica. Nestes dois métodos assume-se que o carvão seco é uma amostra representativa e que não se encontra contaminada. E as medições podem ser realizadas independentemente umas das outras, usando suspensões de carvão com diferentes percentagens mássicas. O pH da suspensão irá depender da quantidade de carvão num dado volume de água e por norma, após cada adição de excesso de amostra, o valor de pH irá atingir um valor estável^[35,36].

Neste trabalho usou-se a titulação mássica para a determinação do pH_{PZC} , que possui algumas restrições nomeadamente, as suspensões de carvão não devem ser muito concentradas, pois a razões sólido/água superiores a 20% (m/m) não permitem a obtenção do valor real de pH. Por outro lado, há que considerar as possíveis contaminações do carvão que levariam a um aumento do pH da suspensão. Neste caso a utilização de uma titulação potenciométrica seria ideal, mas este método necessita de três electrólitos com diferentes concentrações, que ao serem adsorvidos pelo material prejudicariam as medições dos valores de pH_{PZC} sendo esta uma desvantagem em relação ao método de titulação mássica^[35].

1.3 Hidroisomerização de alcanos lineares de cadeia longa

De seguida serão apresentados alguns pontos chave de importância para compreender a reação estudada, nomeadamente a proveniência dos n-alcanos no processo de Fischer-Tropsch, as reações, os catalisadores e os produtos de reação mais desejados bem como as variáveis operacionais que mais influenciam a reação. Finalmente são apresentados alguns dos processos industriais.

1.3.1 Processo de Fischer-Tropsch

Em certas zonas do planeta a existência de petróleo é escassa, e visto que é a partir deste que é possível obter combustíveis, o processo de Fischer-Tropsch foi uma solução encontrada para zonas ricas noutros recursos naturais como carvão mineral e gás natural.

Neste processo existe a conversão de monóxido de carbono e hidrogénio numa mistura de hidrocarbonetos. A reação ocorre na presença de um catalisador, numa gama de temperaturas de 150°C-300°C e a numa gama variada de pressões. O processo foi criado por Franz Fischer e Hans Tropsch, na Alemanha a 1925. Os catalisadores utilizados para estes tipo processo são feitos à base de Fe e Co podendo estes ser Fe/K, Co/TiO₂ ou Co/Al^[37]. De seguida apresenta-se um esquema referente aos vários processos e produtos obtidos a partir do gás natural, sendo que esta tese se foca no produtos obtidos pelo processo de Fischer-Tropsch, mais especificamente as parafinas.

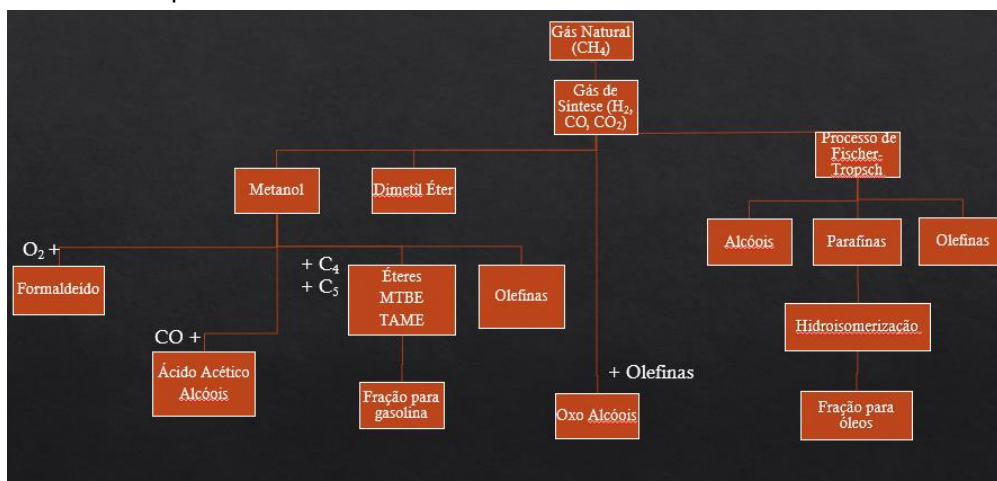


Figura 7 - Esquema de produção de gasolinas através do gás natural, adaptado da referência 38

A obtenção dos reagentes é feita a partir do processo de gaseificação do carvão mineral, gás natural ou biomassa^[39].

Como referido anteriormente, a utilização deste processo produz uma mistura de hidrocarbonetos, nomeadamente alcanos, alcenos e álcoois^[40], sendo que para a presente tese, a fração dos alcanos de cadeia longa seja a mais desejada.

1.3.2 Objetivo da reação

O processo de *isodewaxing* ou de hidroisomerização foi desenvolvido para substituir a reação de *solvent dewaxing*, sendo que esta última tem como objetivo retirar as parafinas de grandes cadeias, *wax* para a produção de bases de óleos lubrificantes. Com a utilização do *isodewaxing* é possível transformar as parafinas de cadeias longas em iso-parafinas sendo este capaz de produzir bases de óleos lubrificantes de maior qualidade, sem a utilização de solventes e sem a necessidade de retirar o *wax*, mistura de hidrocarbonetos de cadeia longa^[41]. Tal como referido anteriormente, esta reação tem como objetivo a produção de alcanos mono-ramificados a partir de parafinas, pois óleos com um alto conteúdo em alcanos mono-ramificados apresentam propriedades benéficas, nomeadamente um maior índice de viscosidade, um baixo *pour point* e resistência à oxidação^[42-46]. O índice de viscosidade é uma medida adimensional que mede a mudança da viscosidade com a temperatura, sendo que quanto menor for este valor, maior a mudança da viscosidade de um material com as mudanças de temperatura. O *pour point* de um líquido é a temperatura à qual o líquido perde as suas características de fluído, sendo que líquidos com um valor baixo de *pour point* mantêm-se fluidos mesmo a temperaturas bastante baixas, por exemplo - 40°C. Para um óleo, o índice de viscosidade e o *pour point* são dois parâmetros bastante importantes para a utilização regular destes em equipamentos variados, desde motores automóveis, a motores industriais, turbinas e entre outras utilizações. Tendo em consideração estas propriedades, a utilização de óleos com um valor elevado de índice de viscosidade e um baixo valor de *pour point* possibilitam a utilização deste tipo de óleos em qualquer região do planeta e qualquer altura do ano.

1.3.3 Características de um catalisador ideal para a reação de hidroisomerização

Tendo em consideração os objetivos da reação anteriormente descritos existem algumas características ideais que um catalisador necessita incluir para que possa ser possível obter não só uma alta conversão de reagente como também uma alta seletividade para os produtos mono-ramificados. Também é necessário referir que a reação necessita da utilização de um catalisador bifuncional, isto é necessita de centros ácidos e metálicos.

A acidez do catalisador é um fator importante para a seletividade neste tipo de reações, sendo que quanto mais ácido for o catalisador, menor a seletividade para produtos mono-ramificados, dado que se verifica um aumento dos produtos de *cracking*, pois as reações de *cracking* ocorrem nos centros ácidos.

Tendo em conta este efeito é necessário controlar a acidez dos catalisadores, para que não exista um excesso de reações secundárias, que diminuem o rendimento da reação de conversão de alcanos lineares para alcanos mono-ramificados, sendo habitual diminuir a acidez dos catalisadores^[42,43] ou alterar o rácio entre centros ácidos e metálicos para que este possa ser o mais próximo de um, o que torna possível que exista um centro ácido entre dois centros metálicos^[42,47].

A mesma situação ocorre com os centros metálicos, onde uma predominância deste no catalisador provoca um excesso de reações de hidrogenólise^[42,47] diminuindo o rendimento da reação, sendo necessário equilibrar os centros metálicos com os centros ácidos, como referido anteriormente.

Estudos feitos em diferentes tipos de função metálica demonstraram que o metal introduzido no catalisador apresenta diferentes resultados tanto a nível da conversão como a seletividade. Em geral a utilização de metais nobres como a platina e o paládio apresentam melhores resultados do que a utilização de outro tipo de metais, tais como níquel, cobalto ou molibdénio^[48,49]. Em testes feitos, para a hidroisomerização do n-octano usando catalisadores de Pt, Pd e Ni suportada em SAPO-11 (silicoaluminofosfatos), obtiveram-se conversões de, respetivamente, 38,3%; 38,9% e 24,6% e seletividade para o produto mono-ramificado de, respetivamente, 26,4%; 37,8% e 5,4%^[50].

O método de introdução da função metálica e a dispersão do mesmo também são fatores de importância para o sucesso da reação, sendo que estes dependem do tipo de precursor utilizado para a introdução da função metálica e do método de preparação do catalisador^[51,52]. Em termos de dispersão o catalisador irá apresentar diferentes resultados dependendo da localização da função metálica, podendo esta localizar-se na boca dos poros, na superfície interna ou externa do catalisador^[53].

Em termos de introdução da função metálica os métodos mais utilizados são a troca iónica e a impregnação, sendo que existem outras técnicas. Na troca iónica, um sal metálico é solubilizado num solvente e misturado com o suporte. A mistura obtida é seguidamente aquecida para aumentar a velocidade de troca de iões, sendo que este aquecimento está dependente do solvente utilizado, sendo normal termos temperaturas entre 40°C-80°C. Neste processo existe uma troca de iões entre o suporte e a solução, por exemplo no caso dos zeólitos existem iões de compensação como Na⁺, NH₄⁺ ou H⁺ que trocam com os iões metálicos em solução.

Na impregnação, uma solução que contem iões metálicos ou complexos de coordenação é posta em contacto com o suporte, sendo o volume de solução menor em comparação com o volume utilizado na troca iónica, pois o volume utilizado é aproximadamente o mesmo que o volume de poros do suporte. De seguida o suporte, com o precursor metálico, passa por um processo de secagem e finalmente é submetido a pré-tratamentos para reduzir o metal ao seu estado ativo. Neste caso a função metálica fica localizada à superfície do suporte^[54].

Estudos feitos a partir de catalisadores habituais para estes tipo de reações, como SAPO-11 demonstraram que quando a função metálica é colocada utilizando o método de impregnação, os centros metálicos distribuem-se em zonas superficiais exteriores perto da boca dos poros, sendo que esta localização favorece a redução da função metálica. No caso da utilização de outras técnicas, como por troca iónica, a função metálica localiza-se em zonas mais interiores, o que dificultava a redução da mesma.^[52]

O tamanho de poro apresentado pelo suporte é um fator importante para seletividade do catalisador, sendo que se a abertura do poro for pequena o suficiente para diminuir a reação dos alcanos ramificados nos centros ácidos interiores, o catalisador apresentará uma boa seletividade para a conversão de alcanos lineares^[55].

Tendo em consideração os fatores acima enunciados existem estudos que comprovam que catalisadores como silicoaluminofosfatos, SAPO^[56], zeólitos modificados^[57], sólidos super ácidos modificados^[58] e materiais mesoporosos^[59] são bons catalisadores para a reação de hidroisomerização. Estudos com SAPO-11 + Pt apresentaram conversões de 90,5%, com seletividades de 83,8% para produtos mono-ramificados, sendo este um catalisador habitualmente utilizado a nível industrial^[56].

A utilização de materiais à base de carbono como catalisadores bifuncionais para a hidroisomerização de alcanos de cadeia longa também já foi estudada. Neste caso foram investigados os carvões ativados GL-50 da Norit e CMK-3, sendo o primeiro um material comercial e o último um carvão com mesoporosidade ordenada sintetizado no laboratório^[60].

1.3.4 Reações

No processo de hidroisomerização de alcanos de cadeia longa podem ocorrer várias reações em simultâneo, dependendo das condições utilizadas, sendo as mais habitualmente observadas a hidroisomerização e o *hydrocracking*.

Na figura 8 podemos observar de forma esquemática as possíveis reações que ocorrem nos centros ácidos e metálicos do catalisador bifuncional, apresentando todos os passos da reação e reações secundárias.

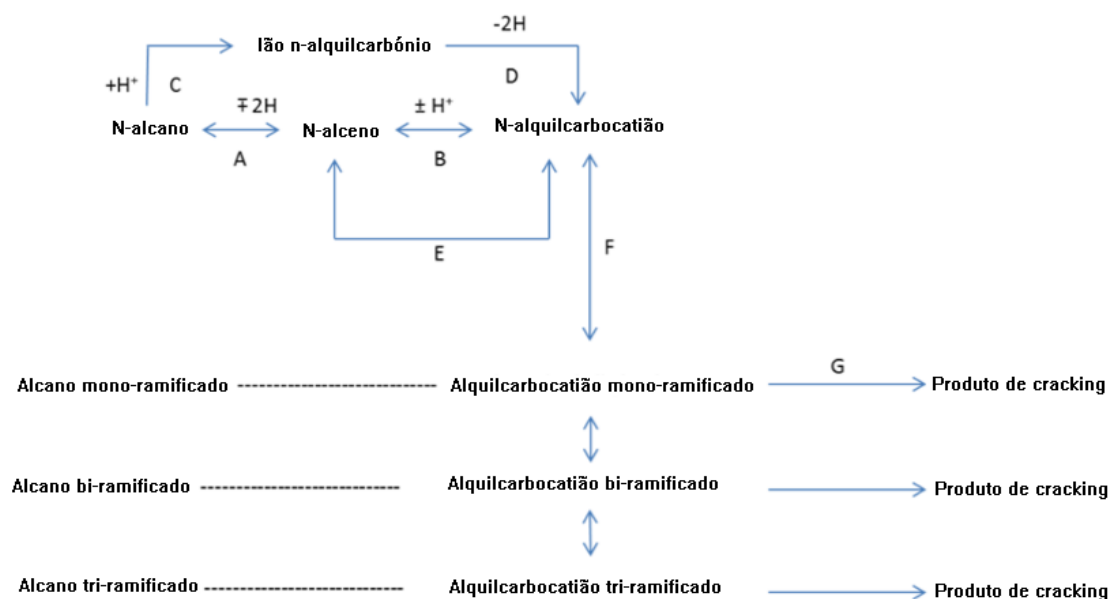


Figura 8 - Reações que ocorrem no catalisador, adaptado da referência 61

Cada passo da reação está identificado com uma letra sendo que cada uma representa o seguinte:

- A: Hidrogenação/Desidrogenação nos centros metálicos;
- B: Protonação/Desprotonação nos centros ácidos;
- C: Adição de um protão nos centros ácidos para a formação do ião n-alquilcarbônio;
- D: Desidrogenação para a formação do N-alquilcarbocatião;
- E: Adsorção/Desadsorção do alceno e do carbocatião nos centros ácidos;
- F: Rearranjo do n-alquilcarbocatião;
- G: *Cracking* do alquilcarbocatião nos centros ácidos.

Através das várias reações que ocorrem neste tipo de catalisadores é possível obter produtos mono-ramificados, dos quais metilnonanos, etiloctanos e propilheptanos, produtos bi-ramificados, sendo estes dimetiloctanos e metiletilheptanos, produtos tri-ramificados como trimetilheptanos e dimetiletilhexanos. Também é possível obter produtos de *cracking* na gama de C₃-C₇.

O n-alquilcarbocatião sofre uma isomerização do tipo B para formar o alquilcarbocatião mono-ramificado, sendo que este passa por formar um intermediário ciclopropano protonado (PCP), por sua vez, este pode sofrer dois tipos de isomerização, tipo A e tipo B. Na isomerização do tipo A existe a mudança da posição do grupo metil sem mudar o grau de ramificação. No caso da isomerização do tipo B ocorre um aumento ou redução do grau de isomerização, sendo este último a explicação para o aparecimento de produtos bi-ramificados e tri-ramificados.

De seguida, para formar o alceno correspondente, o alquilcarbocatião ramificado procede para os centros ácidos para formar o alceno correspondente e de seguida procede para os centros metálicos para formar o alceno ramificado correspondente^[62,63].

Através da figura 8 é possível observar que existe também a possibilidade de formação de produtos de *cracking*. Estes são formados a partir dos intermediários carbocatiões, podendo ser de quatro tipos: *cracking* com mecanismo do tipo A, B₁, B₂, C e D, em todos a partição da molécula ocorre na posição β à carga positiva do intermediário.

Cracking do tipo A refere-se à partição de intermediários tri-ramificados, tipo B₁ e B₂ ocorrem em intermediários bi-ramificados, tipo C ocorre em intermediários mono-ramificados e tipo D ocorre em intermediários sem ramificação.

A figura 9 demonstra mais facilmente os mecanismos referidos anteriormente.

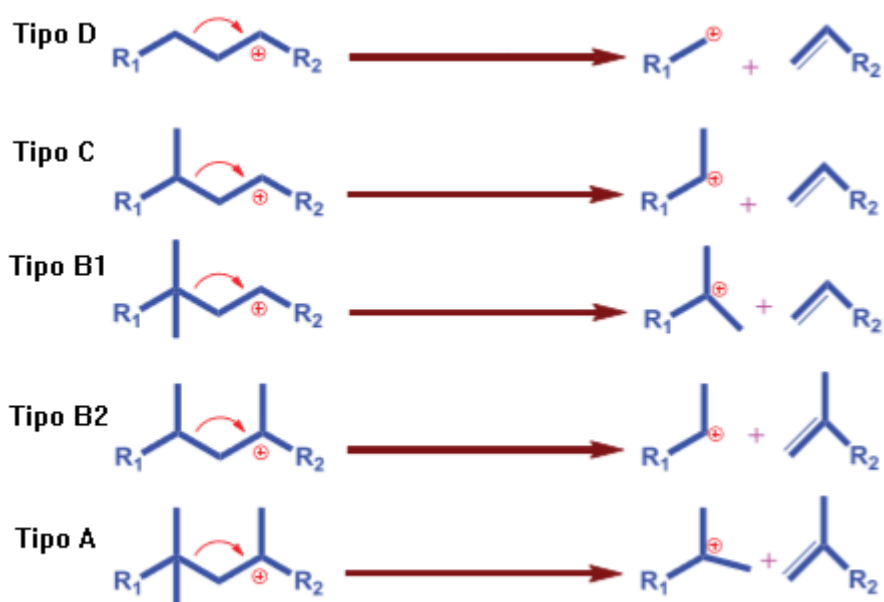


Figura 9 - Vários tipos de cracking, adaptado da referência 64

Dos vários tipos de reações de *cracking* que podem ocorrer os mais habituais são o tipo A, B₁ e B₂, pois os intermediários bi-ramificados e tri-ramificados têm modos de cissão β mais energeticamente favoráveis que os intermediários mono-ramificados e lineares, logo quanto maior a produção de espécies multi-ramificadas, maior a possibilidade de formação de produtos de *cracking*^[65,66].

A presença de produtos de *cracking* pode levar a que existam reações de alquilação, em que o alceno produzido através da cissão β é alquilado por um carbocátion presente na mistura, podendo produzir espécies desejadas ou produtos secundários indesejados^[64,67].

1.3.5 Variáveis de importância para a reação

Existem certas variáveis que podem tornar a reação de hidroisomerização bastante rentável para a produção de espécies mono-ramificadas. Em termos termodinâmicos, as reações de *hydrocracking* e hidroisomerização são exotérmicas, sendo a reação de *hydrocracking* mais exotérmica que a de hidroisomerização^[68], logo era de esperar que a produção de alcanos mono-ramificados fosse favorável a baixas temperaturas. No entanto, de um ponto de vista cinético, a atividade de um catalisador é maior a temperaturas mais elevadas e certos catalisadores utilizados neste tipo de reações só funcionam a partir de determinadas temperaturas^[69-72]. Temperaturas mais elevadas têm como objetivo ativar e converter alcanos que não tenham reagido, no entanto o aumento da temperatura também aumenta a possibilidade de produção de produtos secundários não desejáveis, tais como a formação de *coke*.

Em conclusão é necessário balancear a temperatura da reação para que o catalisador seja bastante ativo mas também para que a reação seja termodinamicamente favorável para a produção de alcanos mono-ramificados^[64,73,74].

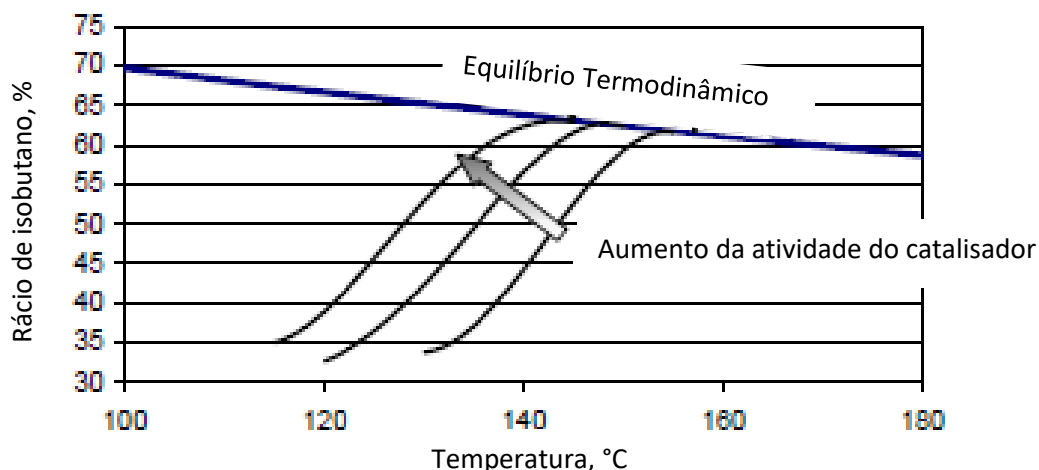


Figura 10 - Efeito da temperatura no rácio de isobutano e na atividade do catalisador, adaptado da referência 68

Quanto à pressão do processo, esta não influencia diretamente a reação de hidroisomerização, no entanto o aumento da pressão resulta no aumento de reações de *hydrocracking*^[64,75] e a diminuição da mesma aumenta a desativação do catalisador devido ao aumento da deposição de *coke*^[72]. Logo é necessário que a pressão não seja excessivamente elevada para que exista uma prevalência de reações de *hydrocracking* relativamente a reações de hidroisomerização, algo que não é pretendido, mas esta também não pode ser demasiadamente baixa para que a desativação do catalisador seja rápido.

Um outro fator de relevância para esta reação é o tempo de contacto e a velocidade espacial (WHSV). Tendo em conta que no meio reacional ocorrem não só a reação pretendida, mas uma série de reações consecutivas e reações paralelas, para um catalisador com as propriedades ideais é de esperar que tempos de contacto curtos e velocidades espaciais pequenas sejam benéficos para que ocorra fundamentalmente reações de hidroisomerização para a produção de alcanos ramificados.^[76-78] Um menor tempo de contacto implica um menor contacto dos alcanos de cadeia longa com o catalisador, o que diminui a probabilidade do alcano mono-ramificado formado sofrer *cracking* ou qualquer outra reação secundária.

No caso da velocidade espacial, quanto menor for a quantidade de reagente em contacto com o catalisador, menor é a probabilidade dos centros, tanto ácidos como metálicos ficarem bloqueados, o que por sua vez diminui a probabilidade de reações secundárias, como *cracking* primário ocorrerem. Uma maior velocidade espacial tem a desvantagem de diminuir o tempo de contacto entre reagente e catalisador fazendo com que o alcano não tenha tempo suficiente para

poder reagir com os centros do catalisador, o que resulta em reações incompletas levando à formação de produtos secundários ou à inexistência de qualquer tipo de reação.

1.3.6 Processos a nível industrial

Em termos industriais os dois processos utilizados para a hidroisomerização de alcanos de cadeia longa para a produção de óleos com propriedades melhoradas são da Chevron e da ExxonMobil.^[79]

A Chevron foi a pioneira no processo, sendo esta a primeira a criar o processo de modificação de alcanos lineares para alcanos ramificados tendo como objetivo substituir o processo de *solvent dewaxing*. Para este processo era utilizado um SAPO-11, com um metal nobre tendo este último função hidrogenante/desidrogenante. De seguida é apresentado um diagrama do processo utilizado pela Chevron^[79,80].

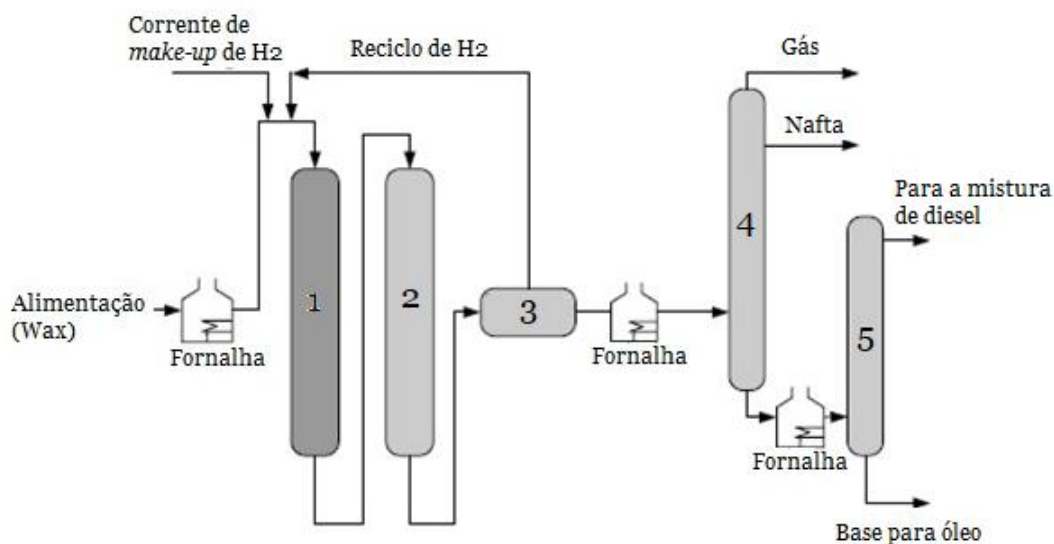


Figura 11 - Processo de hidroisomerização da Chevron, adaptado da referência 81

Cada unidade está identificada por um número sendo que cada um representa o seguinte:

- 1: Reator de hidroisomerização;
- 2: Reator de *hydrofinishing*;
- 3: Sistema de separação;
- 4: Coluna de *stripping* atmosférica;
- 5: Coluna de separação por vácuo.

Resumidamente, o wax passa por uma fornalha onde é aquecido e, com o hidrogénio entram no primeiro reator, o reator de hidroisomerização, onde como o nome indica ocorre a transformação de alcanos lineares em alcanos ramificados. De seguida os produtos seguem para o segundo reator, onde ocorre o *hydrofinishing*, onde os compostos aromáticos existentes na mistura são tratados. Finalmente a mistura dos vários hidrocarbonetos entra nas várias unidades de separação para no fim se obter o óleo pretendido.

Apesar do diagrama não incluir, para este processo o wax tem de estar livre de compostos como enxofre e nitrogénio, logo antes de entrar no processo, o wax é previamente tratado para remover tais compostos.

Após a Chevron, a Mobil também criou um processo de hidroisomerização, no qual utilizavam um zeólito de poros médios de 10 anéis^[79,82]. De seguida irá ser apresentado um diagrama do processo utilizado pela Mobil.

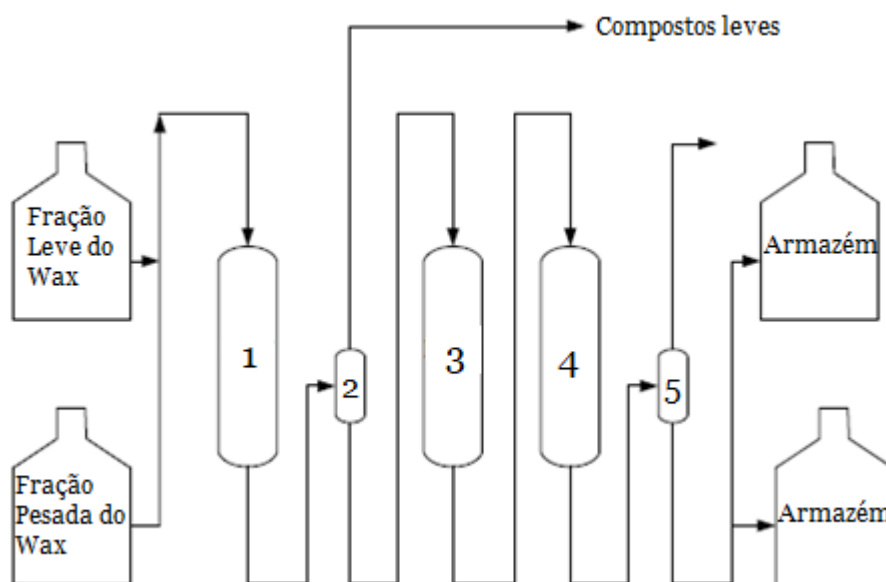


Figura 12 - Processo de hidroisomerização utilizado pela Mobil, adaptado da referência 83

Cada unidade está identificada por um número sendo que cada um representa o seguinte:

- 1: Pré-tratamento;
- 2: Sistema de separação;
- 3: Reator de hidroisomerização;
- 4: Reator de *hydrofinishing*;
- 5: Sistema de separação.

De maneira semelhante ao processo da Chevron, o wax entra num reator de pré-tratamento para remover compostos como enxofre e nitrogénio, o que diminuí a probabilidade

de envenenamento do catalisador. De seguida entra num sistema de separação, para separar os compostos leves referidos anteriormente ao wax. Após o passo de separação, o wax entra no reator de hidroisomerização e após a transformação de alcanos lineares em alcanos ramificados, os produtos vão para o reator de *hydrofinishing* onde os produtos aromáticos são tratados. Finalmente entram na seção de separação para que no final seja possível recolher o óleo pretendido.

1.4 Contribuição da tese

Através do estudo das potencialidades catalíticas de resíduos à base de carbono, com o objetivo de produzir catalisadores bifuncionais utilizando desperdícios industriais, esta tese de mestrado tem como propósito oferecer uma contribuição significativa na reutilização de materiais com um baixo, ou nulo, valor económico, sendo estes resíduos, maioritariamente acumulados e contribuidores para a poluição de ecossistemas. Com a reutilização deste tipo de materiais também é possível poupar os recursos limitados do planeta contribuindo para a longevidade da espécie humana, na medida em que futuras gerações possam vir a poder desfrutar destes.

Capítulo 2

Materiais e métodos

2.1 Produção dos catalisadores

Neste subcapítulo irão ser apresentadas as metodologias e materiais utilizados para a produção dos catalisadores bifuncionais suportados em materiais de carbono. Descreve-se a transformação das matérias-primas, pó de cortiça, borras de café, maçaroca de milho e sacarose em carbonizado (*char*), bem como a ativação do *char* obtido por tratamento hidrotérmico da sacarose, e finalmente a introdução da função metálica, não só nos materiais de carbono preparados como nos carvões comerciais CP e NS. Devido à falta de acidez destes materiais foi necessário submetê-los a um tratamento ácido.

2.1.1 Preparação dos carbonizados

Para a preparação dos carbonizados foram utilizadas como matérias-primas pó de cortiça, maçaroca de milho, borras de café e sacarose.

Para a formação dos *acid chars*, a partir da maçaroca de milho e borras de café o procedimento utilizado foi o seguinte: a 4 g de material foram adicionados 40 mL de H₂SO₄ 13,5 M. A mistura esteve sob agitação (Heidolph RZR 1) durante 10 minutos num banho de água a 50°C. De seguida fez-se a separação da fase sólida e da fase líquida, sendo recuperado a fase líquida, a qual foi colocada num balão para refluxo a 90°C durante 6 horas. Posteriormente o material foi filtrado e lavado até que o pH da água de lavagem apresentar um valor neutro. Numa etapa final, o *char* foi seco, pulverizado e peneirado (0,149 mm), estando este pronto para se poder introduzir a função metálica.

No caso dos *acid chars* obtidos a partir do pó de cortiça, foram usados dois protocolos semelhantes ao descrito anteriormente. O primeiro procedimento consistiu em adicionar 60 mL de H₂SO₄ 13,5 M a 4 g de pó de cortiça. A mistura foi seguidamente colocada em agitação (Heidolph RZR 1) durante 1 hora a 50°C. Após a separação da fase líquida da fase sólida, a fase líquida foi colocada em refluxo durante 6 horas a 90°C. Fez-se a filtração e lavagem do material até ao pH da água de lavagem ser neutro, secou-se, pulverizou-se e peneirou-se o *char* estando este pronto para a introdução da função metálica.

O segundo procedimento foi em tudo semelhante ao primeiro à exceção da concentração do ácido sulfúrico utilizado, tendo sido utilizado H_2SO_4 18 M. A figura 13 representa de forma esquemática o processo de formação dos *acid chars* referido:

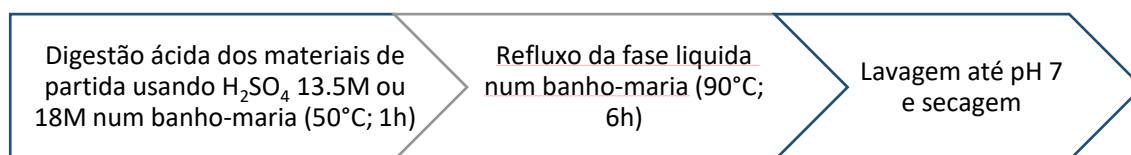


Figura 13 - Esquema da carbonização dos materiais com alto conteúdo em carbono

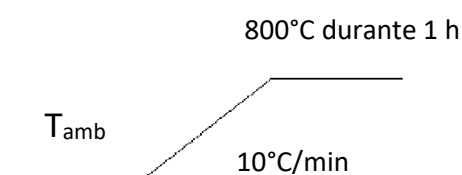
Para a formação do *hydrochar* foram utilizadas aproximadamente 8 g de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) a qual se dissolveu em 14,5 mL de água milli-Q e 0,5 mL de ácido acrílico ($C_3H_4O_2$). Após a total dissolução da sacarose, a mistura era colocada numa autoclave e de seguida colocada numa estufa a 190°C durante 5 horas. Finalmente o *char* formado era lavado e seco.

Os materiais preparados serão designados por: CG-AC, CC-AC, C-AC (13,5M) e C-AC (18M) e S-HC, tendo as siglas o seguinte significado, respetivamente: *Coffe Grounds* (borras de café) – *Acid Char*, *CornCob* (maçaroca de milho) – *Acid Char*, *Cork* (cortiça) – *Acid Char* (13,5M) e (18M) e *Sucrose* – *Hydro Char*.

2.1.2 Ativação do carbonizado a partir da sacarose

O *char* obtido pela carbonização hidrotérmica da mistura de sacarose e ácido acrílico foi seguidamente ativado para que se promovesse o desenvolvimento de porosidade. Para isso utilizou-se um processo de ativação química onde se dissolviam 4 g de K_2CO_3 em 10 mL de água destilada. Após dissolução completa adicionou-se a 1 g de *char* e colocou-se a mistura em agitação durante 2h. A mistura foi em seguida colocada numa estufa a 60°C para secar. Se o sólido obtido apresentasse manchas brancas era necessário adicionar uma quantidade mínima de água destilada e voltar a misturar até o sólido deixar de apresentar as manchas referidas, sendo este um indicativo de que todo o carbonato de potássio teria sido incorporado no *char*.

Após a incorporação do carbonato de potássio, o sólido obtido foi colocado numa barquinha de cerâmica, a qual foi em seguida colocada num forno sob atmosfera de nitrogénio ($5\text{ cm}^3/\text{s}$) para se proceder à calcinação. A calcinação era feita com o seguinte regime de temperaturas:



Num passo final era feita a lavagem do carvão ativado obtido estando este pronto para a introdução da função metálica.

Através da ativação do material, este deu origem à amostra S-AC, tendo este o significado de *Sucrose – Activated Carbon*.

2.1.3 Tratamento ácido dos carvões comerciais

Para acidificar as amostras de carvão ativado comercial, neste caso CP (CP 900(chiemiVall)) e NS (NORIT SAE SUPER 8044-0), os sólidos foram sujeitos a tratamentos oxidativos usando soluções de HNO_3 21% e 65% (p/p) dando origem às amostras CP21, CP65, NS21 e NS65, respetivamente.

Experimentalmente colocou-se 0,350 g de cada material em contacto com 3,5 mL de HNO_3 mantendo-se a mistura a 90°C sob agitação durante 30 minutos. No final do tratamento foi adicionada água destilada e procedeu-se à lavagem do material até que a água de lavagem apresentasse pH neutro. Secou-se e pulverizou-se (0,149 mm) o material estando este pronto para lhe ser introduzido a função metálica^[84].

Para a formação dos catalisadores referidos como CP21 e NS21, um procedimento semelhante foi utilizado ao anteriormente referido, no entanto mudou-se a concentração do ácido nítrico utilizado para 21% (p/p), adaptado da referência 84.

Na figura 15 está representada de forma esquemática o tratamento oxidativo feito nos carvões comerciais

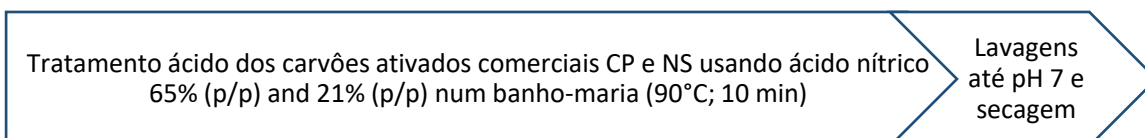


Figura 15 - Tratamento ácido feito aos carvões comerciais

2.1.4 Introdução da função metálica

A introdução da função metálica foi efetuada utilizando dois métodos: mistura mecânica com $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com utilização de um moinho de bolas e por impregnação com a utilização de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2.1.4.1 Introdução da platina por mistura mecânica

Para a introdução da função metálica, neste caso platina, nos *char* e carvões ativados colocou-se cerca de 0,300 g de material de carbono num vaso de ágata, juntamente com 0,301 g de platina/alumina, sendo esta a proporção utilizada para colocar 1% de platina no suporte, assegurando-se a proporção de platina-alumina. De seguida foram utilizados dois procedimentos, sendo que a sua única diferença foi o número de bolas usado na moagem.

Numa das preparações eram introduzidas 3 bolas de tamanho pequeno, aproximadamente 0,7 cm, no vaso cerâmico com a mistura, *char* ou carvão mais platina/alumina. Seguidamente, o vaso era colocado no moinho de bolas durante 20 minutos. No final o *char* ou carvão com a platina/alumina incorporada era colocado num frasco para futuros testes catalíticos.

No outro procedimento eram utilizadas 5 bolas, igualmente de tamanho pequeno, sendo o resto do procedimento similar ao anteriormente descrito.

Os materiais produzidos por este método têm o nome referido anteriormente para os *chars* e carvões ativados, mas com a adição de -PtAl₂O₃ e, dependendo do número de bolas usado, têm também adicionado na sua nomenclatura 3B ou 5B. Por exemplo o *acid char* produzido pela carbonização das borras de café e cuja introdução da platina foi feita usando 5 bolas terá a designação CG-AC-PtAl₂O₃ 5B.

2.1.4.2 Introdução da platina por impregnação

No método de introdução da platina por impregnação eram pesados 0,350 g de *char* ou carvão e 0,00599 g de [Pt(NH₃)₄]Cl₂·H₂O, sendo esta a proporção utilizada para colocar 1% de platina no suporte. Os cálculos realizados para obter os valores apresentam-se estão no anexo 5.2.9. O sal de platina, dissolvido numa quantidade mínima de água destilada, isto é a quantidade de água que permitia a origem a uma mistura “lamacenta”. No final era misturado com o suporte e a mistura obtida era colocada na estufa.

Através da utilização desta metodologia foram preparadas amostras cuja designação é a mesma referida anteriormente mas com a introdução de -Pt. Por exemplo CP21-Pt.

2.2. Metodologias utilizadas para a caracterização dos materiais

No seguinte subcapítulo são ser descritos todos os procedimentos utilizados para caracterizar os catalisadores utilizados, sendo que as técnicas utilizadas foram a densidade relativa, SEM, TEM, pH_{PZC}, termogravimetria, isotérmicas de adsorção e FTIR.

2.2.1 Densidade aparente

Para estudar a densidade dos vários *chars* ou carvões produzidos foi utilizado um procedimento que consistia em utilizar uma proveta graduada de 5 cm³ de capacidade e uma massa definida de material para obter a densidade aparente de cada material, sendo que o material era previamente seco para minimizar a humidade existente. Tendo a massa de material e conhecendo o volume que este ocupava, calcula-se a densidade aplicando a seguinte fórmula:

$$\rho = 1000 \times \frac{\text{peso da amostra (g)}}{\text{volume da amostra (cm}^3\text{)}}$$

Equação 5 - Fórmula utilizada para obter a densidade

2.2.2 Microscopia eletrónica de transmissão

Com o objetivo de estudar a dispersão das partículas metálicas, neste caso em particular a platina utilizou-se a microscopia eletrónica de transmissão mais conhecida pela sua sigla em inglês, TEM (Transmission Electron Microscopy).

Os testes foram realizados no Laboratório de Microscopia do Instituto Superior Técnico num microscópio eletrónico de transmissão Hitachi modelo H-8100.

2.2.3 Microscopia eletrónica de varrimento

Com o objetivo de observar a topografia da superfície dos materiais produzidos recorreu-se à microscopia eletrónica de varrimento mais conhecida pela sua sigla em inglês, SEM (Scanning Electron Microscopy).

Os testes foram realizados no Laboratório de Microscopia do Instituto Superior Técnico num microscópio eletrónico de transmissão Hitachi modelo S-2400.

2.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Para estudar o efeito da temperatura na variação da massa final de catalisador obtida após a reação foi feita uma análise termogravimétrica. Numa primeira análise fez-se um aumento de temperatura dos 30°C até aos 400°C com um passo de 5°C/min, de seguida manteve-se esta temperatura durante 1 hora. No final baixava-se a temperatura para os 300°C e voltava-se a aumentar a temperatura para os 400°C. A amostra estava numa atmosfera de nitrogénio. Para que a amostra estivesse o mais próximo das condições de trabalho, condições utilizadas nos testes catalíticos foram feitas análises com o seguinte perfil de temperaturas:

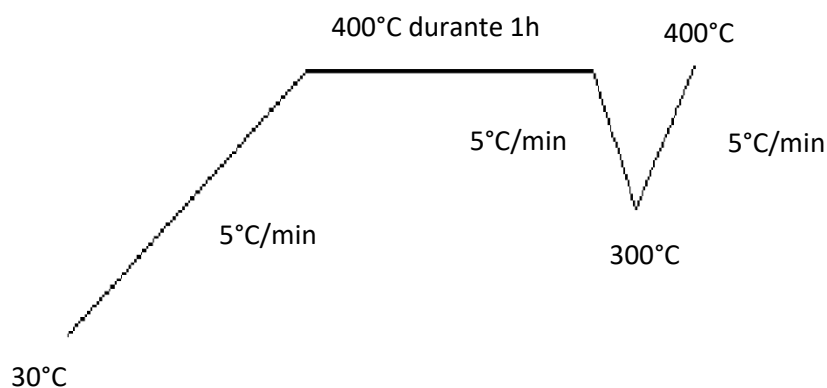


Figura 16 - Perfil de temperaturas utilizados para a análise

As análises foram efetuadas no equipamento Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer TGA 7 no Laboratório de Energética Molecular do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências.

2.2.5 pH no ponto de carga zero - pH_{PZC}

Para estudar a acidez dos materiais produzidos e de certa forma confirmar a eficácia dos tratamentos oxidativos aplicados aos carvões comerciais fez-se a determinação do pH no ponto de carga zero. Deste modo, foram preparadas suspensões que continham aproximadamente 0,1 g de material e água milli-Q. Com volumes de água variável, os quais adicionados gradualmente para que a percentagem mássica do carvão na suspensão correspondesse a 2, 4, 6, 8 e 10%. O material a analisar era previamente seco numa estufa a 100°C durante a noite e a água milli-Q era previamente fervida e mantida numa atmosfera de nitrogénio, diminuindo assim a concentração de CO_2 presente na água, para impedir a dissolução deste após a fervura. Após a adição da água ao material, a suspensão era agitada durante um dia, usando uma barra magnética. Finalmente utilizava-se um microeléctrodo e um medidor de pH SympHony SP70P da VWR para verificar o pH da solução em contacto com o material.

Após a medida do pH adicionava-se mais água milli-Q, a suspensão era novamente agitada e o pH era novamente medido.

2.2.6 FTIR

Para se poder observar alguns dos grupos funcionais presentes nos catalisadores e através da intensidade dos picos entender o estado de degradação dos catalisadores após a reação foram feitas análises FTIR.

Para se poderem analisar os catalisadores foram feitas misturas entre estes e KBr, sendo que as quantidades de ambas dependiam do catalisador a analisar, no caso do pó de cortiça utilizou-se 0,095 g de KBr e 0,005 g de *char* e/ou catalisador.

Os resultados eram recolhidos pelo programa Omnic, sendo que se utilizava de número de scans igual a 64, uma resolução de 4 cm^{-1} , um detetor DTGS/TEC (região 4000cm^{-1} - 400cm^{-1}) e a uma velocidade de 0,6329.

As análises foram feitas no equipamento Nicolet 6700 na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

2.2.7 Isotérmicas de adsorção

Para caracterizar a textura dos catalisadores, mais especificamente a sua porosidade recorreu-se às isotérmicas de adsorção de N_2 a -196°C .

Para cada ensaio eram utilizadas, aproximadamente 0,065 g de material, sendo este devidamente pesado com o resto do material da célula onde se realiza a análise (tubo de vidro,

vareta de vidro e tampa isoladora). O tratamento de desgaseificação consistiu no aquecimento até aos 120°C durante a noite sob vácuo, aproximadamente 10^{-2} Pa.

As análises foram feitas numa instalação volumétrica automática Micrometrics ASAP 2010 na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

2.2.8 Número total de centros ácidos

Para determinar o número total de centros ácidos do catalisador seguiu-se o seguinte procedimento: a 0,150 g de material foram adicionados 20 mL de uma solução de NaCl 0,1M. A mistura era colocada a agitar durante 24h. De seguida a solução foi recuperada por filtração, e em seguida tomadas alíquotas de 5 mL que foram tituladas com uma solução de NaOH 0,00714M. A solução de NaOH foi previamente padronizada com hidrogenoftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$).

2.3 Testes catalíticos

Neste subcapítulo irão ser descritas todas as metodologias utilizadas para testar os catalisadores produzidos, desde pré-tratamentos até à obtenção dos resultados.

Todos os testes catalíticos foram efetuados numa instalação de testes catalíticos localizada no Laboratório de Química Física e Catálise do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, cuja descrição do modo de funcionamento se encontra em anexo.

2.3.1 Pré-tratamentos utilizados para formar os catalisadores

Antes de serem usados, os catalisadores cuja função metálica foi colocada através do método da impregnação foram utilizados dois pré-tratamentos: calcinação sob o fluxo de N_2 e redução sob o fluxo de H_2 , *in situ*, imediatamente antes da reação.

As amostras cuja função metálica foi introduzida por mistura mecânica no moinho de bolas não necessitaram destes pré-tratamentos.

2.3.1.1 Calcinação

O primeiro pré-tratamento a ser realizado foi a calcinação dos materiais com a função metálica colocada com o método da impregnação. Este pré-tratamento tem como objetivo retirar qualquer espécie que tenha ficado alojada no carvão, como por exemplo água mas principalmente a de remover os ligandos NH_3 , fazendo estes parte do precursor metálico utilizado para estes carvões, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$.

Os materiais submetidos a este tratamento foram sujeitos ao o perfil de temperaturas esquematizado na figura 17:

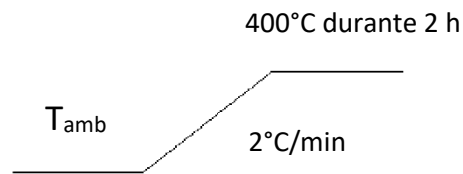


Figura 17 - Temperaturas utilizadas para a calcinação

Para este pré-tratamento, a amostra esteve sob atmosfera de nitrogénio, com um caudal de 12 L/h por grama de carvão tratado.

2.3.1.2 Redução

Após a calcinação das amostras, realizou-se o segundo e último pré-tratamento, a redução sob o fluxo de H_2 (1,11 L/h), de forma a reduzir a função metálica ao seu estado neutro. O tratamento era feito imediatamente antes da reação e era feita *in situ.*, ficando as amostras prontas para funcionar como catalisadores bifuncionais.

De seguida apresenta-se o perfil de temperaturas utilizadas para efetuar o tratamento de redução:

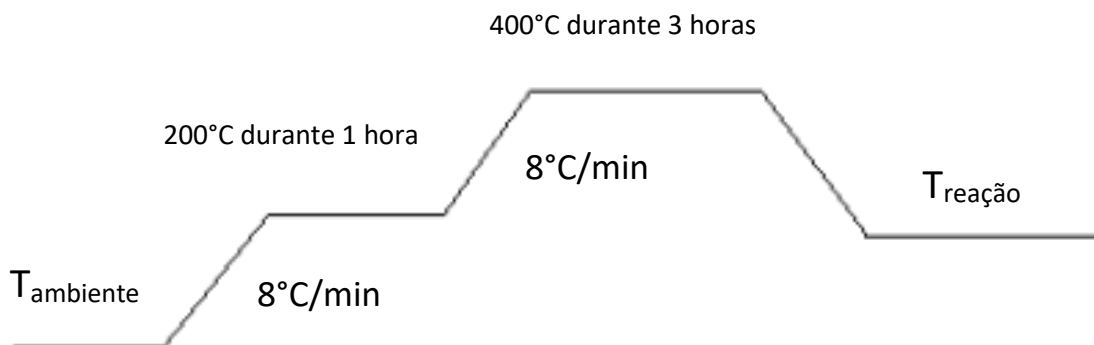


Figura 18 - Perfil de temperaturas utilizada para a redução

2.3.1.3 Catalisadores cuja função metálica foi colocada por mistura mecânica

No caso dos catalisadores cuja função metálica foi colocada com a assistência do moinho de bolas, não foi necessário efetuar os pré-tratamentos descritos no parágrafo anterior, visto que não existiam ligandos a retirar e, tendo sido utilizada platina/alumina, a platina já estava

reduzida, contudo fez-se um breve tratamento térmico a 400°C de modo a que os catalisadores preparados pelos dois métodos se encontrassem nas mesmas condições iniciais de operação.

O perfil de temperaturas foi o seguinte:

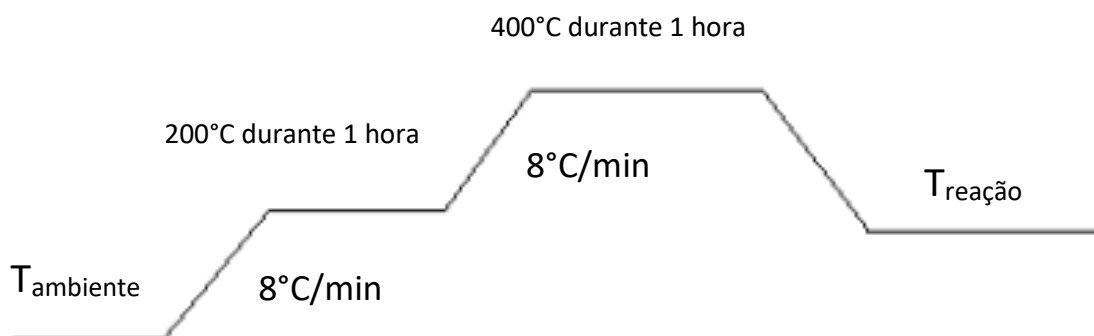


Figura 19 - Perfil de temperaturas para os catalisadores cuja função metálica foi colocada por moinho de bolas

O caudal de hidrogénio utilizado era o mesmo, 1,11 L/h.

2.3.2 Reação de hidroisomerização do *n*-decano

Para avaliar as potencialidades dos materiais à base de carbono como suportes de catalisadores bifuncionais foi escolhida a reação de hidroisomerização do *n*-decano, sendo o *n*-decano uma molécula que representa alcanos de cadeia longa, isto é foi usada como molécula modelo.

As condições às quais cada catalisador era testado variavam, sendo que as temperaturas utilizadas estavam na gama de 280°C-350°C e a gama de WHSV utilizada variou entre 4,63 h⁻¹ e 14,56 h⁻¹. Para cada análise eram utilizadas aproximadamente 0,3 g de catalisador (*char*/carvão + platina/alumina) ou 0,15 g de catalisador (*char*/carvão + platina). As amostras eram testadas logo após o pré-tratamento.

Em testes catalíticos iniciais, o reagente *n*-decano era colocado em circulação contínua, no entanto devido à desativação rápida dos catalisadores foi decidido fazer a interrupção da circulação do *n*-decano entre testes catalíticos. Desta forma colocava-se o reagente em contacto com o catalisador durante 10 minutos, tempo mínimo para ocorrer reação, e de seguida interrompia-se o fluxo de *n*-decano. Após a interrupção do reagente analisavam-se os produtos obtidos. Depois da análise estudava-se novamente o material em termos catalíticos. Se por exemplo, para um catalisador foram feitos três testes catalíticos, isto implica que no total o *n*-decano esteve em contacto com o catalisador durante 30 minutos, 10 minutos para o primeiro teste, 20 minutos após o segundo teste e 30 minutos após o terceiro teste.

Todos os produtos, e *n*-decano que não reagiu foram analisados num cromatógrafo gasoso (HP6890) equipado com um FID e com uma coluna de capilaridade (CP-Sil5). Os sinais adquiridos pelo equipamento eram enviados para um software que os integrava, sendo o software utilizado o HP Chemstation.

Capítulo 3

3.1 Resultados e Discussão de resultados

Neste capítulo irão ser apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do trabalho experimental.

3.1.1 Rendimentos na produção dos materiais de carbono

Numa primeira fase do trabalho experimental foi necessário escolher o material no qual correspondente ao suporte no estudo se iria focar. O objetivo foi a utilização de desperdícios para a produção de catalisadores à base de materiais de carbono tirando vantagem da vasta experiência na produção de materiais de carbono do grupo de investigação onde parte do trabalho desta tese foi realizado. Inicialmente, as escolhas recaíram sobre borras de café, pó de cortiça e maçaroca de milho. O primeiro fator determinante para a escolha de um destes precursores seria o rendimento de preparação do *char* respetivo. A tabela 1 mostra os resultados obtidos em termos de rendimento mássico.

Tabela 1 - Rendimento mássico

Material original	Quantidade de material original (g)	Char obtido (g)	Rendimento (%)
Borras de café	4,0104	1,8302	45,64
Maçaroca de milho	3,9998	0,5406	13,52
Pó de cortiça (13,5 M)	4,0090	0,8105	20,22
Pó de cortiça (18 M)	3,9995	1,7447	43,62

Como se pode observar, em termos de rendimento mássico os melhores resultados foram obtidos quando se usou borras de café e pó de cortiça, com a maior concentração de ácido. No caso da maçaroca de milho, os fragmentos utilizados eram demasiadamente grandes, o que dificultava o processo de digestão e diminuiu o rendimento após a carbonização. No caso do pó de cortiça, a sua baixa densidade e hidrofobicidade dificultava a mistura com a solução de ácido, dificultando a carbonização do material. Foi por isso necessário aumentar a concentração de ácido (de 13,5 M para 18 M), o que resultou num aumento significativo no rendimento.

Tendo em conta o rendimento do processo de preparação seria de esperar que o estudo prosseguisse com as borras de café ou com o pó de cortiça (18M), no entanto este resultado só foi relevante para descartar, desde logo a possibilidade de estudar a maçaroca de milho. Todos os restantes materiais foram considerados para os testes catalíticos.

No caso da sacarose, este precursor foi submetido a dois tratamentos, o primeiro de carbonização hidrotermal e a posterior ativação do *hydrochar* obtido. Ambos os processos

incluíam perdas de massa, principalmente no passo da lavagem do mesmo, sendo que o rendimento mássico para vários *batch* produzidos está apresentado nas tabelas 2 e 3, sendo importante referir que parte do S-HC foi utilizado nos testes catalíticos.

Tabela 2 - Rendimento mássico para a produção do S-HC

Material original	Quantidade de material original (g)	Char obtido (g)	Rendimento (%)	Valor médio do rendimento (%)
Sacarose	7,7028	1,8648	24,21	28,31
	7,7030	1,5924	20,67	
	7,7029	2,1870	28,39	
	7,7028	2,3839	30,95	
	7,7030	2,7398	35,57	
	7,7030	2,3179	30,09	

Tabela 3 - Rendimento mássico para a produção de S-AC

Material original	Quantidade de material original (g)	Carvão ativado obtido (g)	Rendimento (%)	Valor médio do rendimento (%)
S-HC	1,0019	0,3627	36,20	41,41
	1,0013	0,2985	29,81	
	1,0009	0,4772	47,68	
	1,0008	0,4384	43,80	
	1,0014	0,3960	39,54	
	1,0006	0,4337	43,34	
	1,0005	0,4555	45,53	
	1,0007	0,4153	41,50	
	1,0007	0,4160	41,57	
	1,0010	0,3900	38,96	
	1,0004	0,4758	47,56	

3.1.2 Densidade relativa

Na tabela 4 apresentam-se os resultados da densidade relativa obtidos para os *char* e carvões utilizados.

Tabela 4 - Densidade relativa

Amostra	Densidade relativa média (Kg/m ³)
CG-AC	759
C-AC (18M)	445
C-AC (13,5M)	790
S-AC	310
CP21	830
NS21	439
CP65	851
NS65	502

Os resultados obtidos mostram que a densidade dos materiais obtidos após o tratamento ácido das amostras CP (CP21 e CP65) e NS (NS21 e NS65) não diferem muito entre si.

Ao comparar os *acid char* obtidos do pó de cortiça é possível notar uma diferença significativa entre as duas amostras constatando-se uma dependência significativa com a concentração do H₂SO₄ usado na carbonização.

3.1.3 pH_{PZC}

Na tabela 5 apresentam-se os valores de pH_{PZC} obtidos para alguns dos *char* e carvões utilizados.

Tabela 5 - pH_{PZC}

Amostra	pH _{PZC}
S-HC	3,4
CP65	2,7
NS65	2,8
CP21	2,8
NS21	4,1
C-AC (13,5M)	1,3

Como podemos observar, todos os materiais de carbono produzidos ou modificados são ácidos, o que seria de esperar tendo em conta que todos eles passaram por um tratamento ácido. O facto do *acid char* produzido a partir do pó de cortiça demonstrar um valor bastante baixo de pH_{PZC} também era esperado, tendo em conta que foi utilizado H₂SO₄ com uma concentração 18M. Também seria de esperar que o valor de pH_{PZC} dos carvões CP21 e NS21 fosse mais

elevado que o observado nos carvões CP65 e NS65, pois a concentração de HNO₃ utilizada no tratamento dos carvões CP21 e NS21 era menor, o que levaria a uma diminuição de grupos ácidos nos carvões o que faria com que o pH_{PZC} medido fosse maior. O que não seria esperado era o valor de pH_{PZC} do S-HC ser menor que o valor de pH_{PZC} do carvão NS21, pois para a produção do *hydro char* foi utilizado um ácido menos forte, ácido acrílico e numa concentração menor. Algo que poderá explicar este resultado será o facto de que o *char* produzido pela sacarose contem outros grupos funcionais que conferem acidez a este material^[12].

A observação destes resultados também evidencia que o tratamento ácido ao qual os carvões ativados comerciais foram submetidos foi um sucesso tendo em conta que maior parte dos precursores são neutros ou até mesmo básicos (figura 52 e 53 no anexo 5.2.12). No entanto, tendo em consideração que catalisadores demasiado ácidos podem levar a uma predominância de produtos de *cracking* em relação aos produtos mono-ramificados, o pH_{PZC} dos materiais obtidos pode ser demasiado baixo, podendo ser necessário modificar a acidez dos mesmos.

3.1.4 Número total de centros ácidos

Na tabela 6 podemos observar os resultados obtidos para o *char* e carvões utilizados.

Tabela 6 - Número total de centros ácidos

Amostra	Número de centros ácidos por grama de carvão (mmol/g)
CP65	0,0713
NS65	0,0723
CP21	0,0284
NS21	0,0276
C-AC (13,5M)	0,1840

Tendo em consideração a concentração de ácido utilizado para a preparação ou modificação de cada material, os resultados acima apresentados estão em concordância com o tratamento aplicado a cada um deles, isto é, quanto maior a concentração do ácido usado, maior o número de centros ácidos das amostras. Este resultado é facilmente observado quando é feita a comparação entre as amostras CP21 e o CP65 ou entre as amostras NS21 e o NS65.

De todos os valores apresentados o único que aparentemente não está em concordância com os valores obtidos por pH_{PZC} é o do NS21, no qual seria de esperar que o valor de número médio de centros ácidos fosse menor, esta diferença pode ser resultado da menor sensibilidade da técnica pH_{PZC} em comparação com a determinação do número total de centros ácidos.

3.1.5 FTIR

Com o objetivo de estudar o desgaste do catalisador após a reação foi feito um estudo da intensidade das bandas IV antes e após da reação. Na figura 20 está representado o resultado obtido através da análise por infravermelhos do catalisador C-AC-Pt/Al₂O₃ fresco e usado.

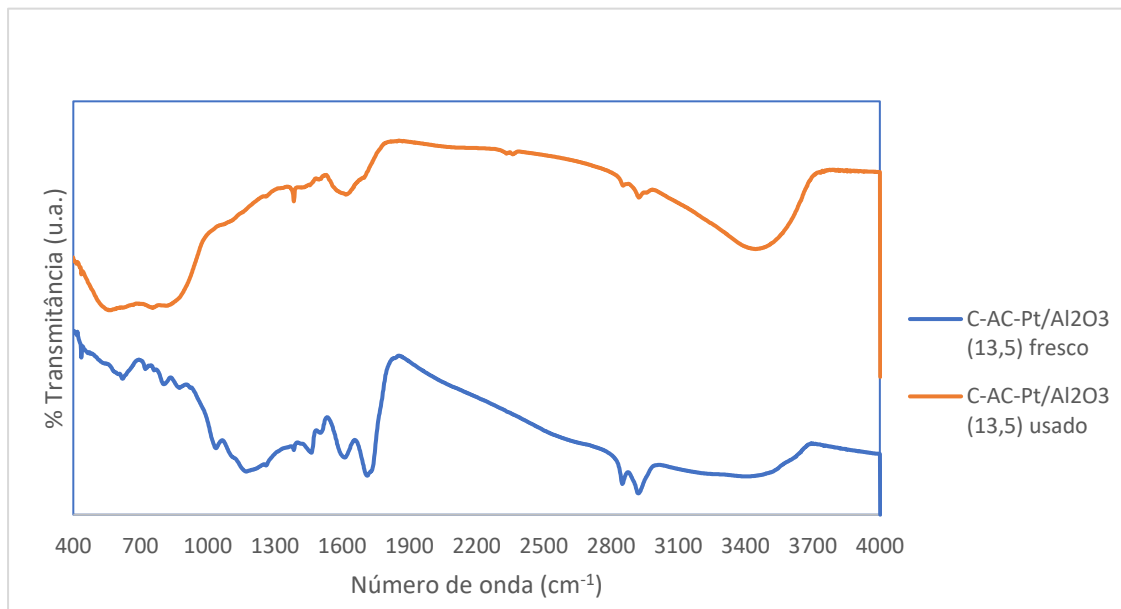


Figura 20 - Análise por infravermelhos do C-AC-Pt/Al₂O₃ (13,5M) fresco e usado

Tendo em consideração o espectro IV da alumina^[85], estando este no anexo 5.2.4 (figura 47), e comparando-o com os espectros apresentados na figura 20 podemos observar que este composto não é detetado, logo pode-se assumir que os compostos detetados, em cima representados pertencem à composição do suporte, sendo as bandas atribuídas aos grupos ácidos da amostra C-AC.

Ambos os espectros têm bandas em comum, a grande diferença entre ambos, fresco e usado é a diminuição de intensidade dos picos observada no material usado em comparação com o material fresco e o desaparecimento de certos picos no espectro do material usado.

A banda a 2922 cm⁻¹ corresponde ao grupo OH presente no ácido sulfúrico. A banda a 1359 cm⁻¹ corresponde à ligação O=S=O presente no ácido sulfúrico. A banda a 1263 cm⁻¹ corresponde a uma ligação OH presente ácido sulfúrico. Por último a banda a 1039 cm⁻¹ corresponde ao ião HSO₄⁻^[86].

Tendo em consideração a diferença entre a intensidade das bandas entre os dois espectros é possível concluir que após a utilização do catalisador para o seu fim existem grupos funcionais que são removidos. Esta remoção de grupos provoca uma necessidade de substituição de catalisador mais recorrente ou a utilização de metodologias de regeneração do catalisador.

Esta perda é observada principalmente nas bandas da região de 3100 cm^{-1} - 2800 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} , mais especificamente todas as bandas anteriormente identificadas, 2922 cm^{-1} , 1359 cm^{-1} , 1263 cm^{-1} e 1039 cm^{-1} .

3.1.6 Isotérmicas de adsorção de N_2

Nas figuras 21-24 apresentam-se as isotérmicas de adsorção das várias amostras preparadas e de algumas após terem sido usadas nos testes catalíticos. Na tabela 7 encontram-se os valores dos parâmetros texturais obtidos pelo tratamento das isotérmicas de adsorção.

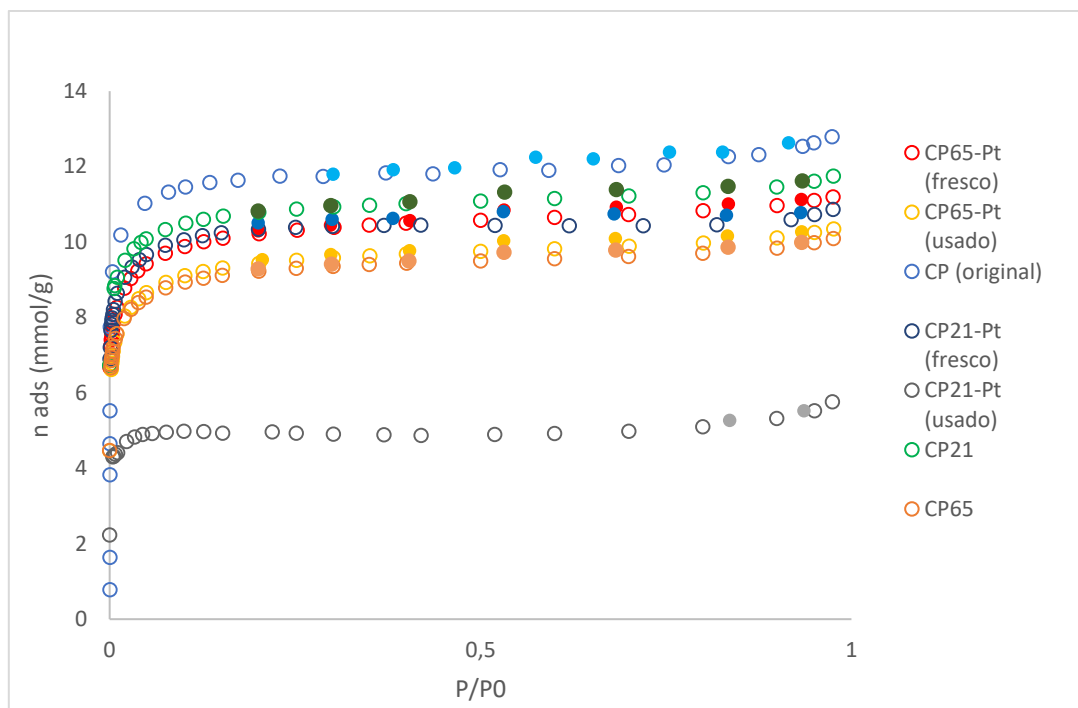


Figura 21 - Isotérmica de adsorção do CP original, do CP65-Pt fresco e usado, do CP21-Pt fresco e usado e do CP21 e CP65 (pontos a cheio correspondem a pontos de desadsorção e pontos abertos correspondem a pontos de adsorção)

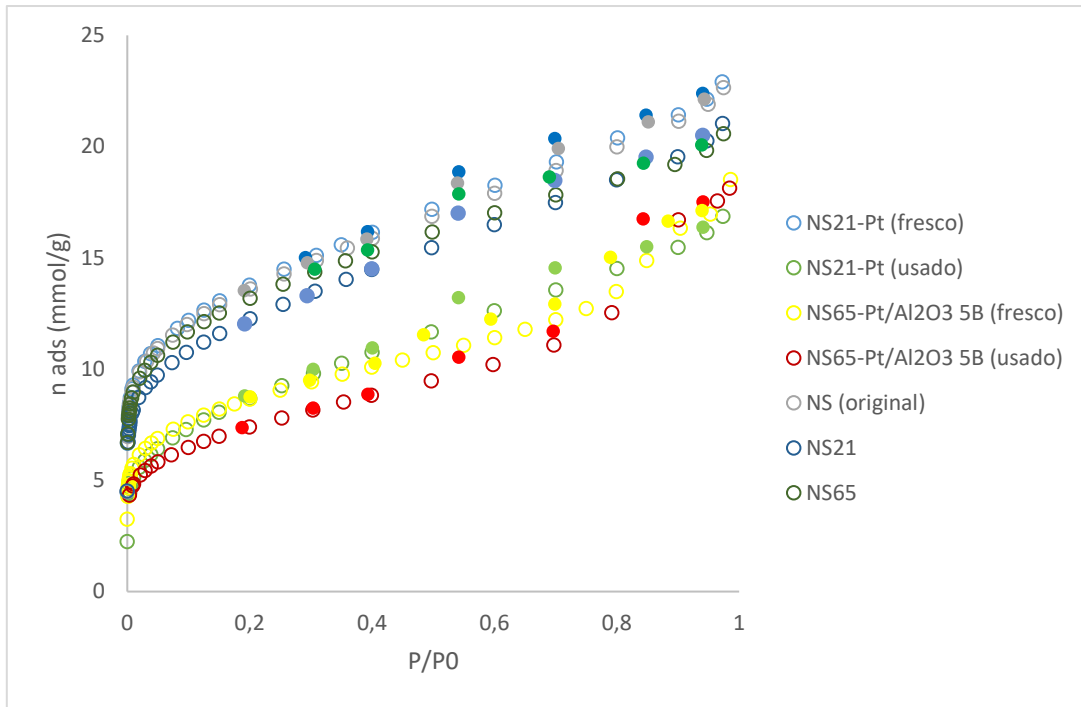


Figura 22 - Isotérmica de adsorção do NS original, do NS21-Pt fresco e usado, do NS65-Pt/Al₂O₃ 5B fresco e usado, do NS21 e NS65 (pontos a cheio correspondem a pontos de desadsorção e pontos abertos correspondem a pontos de adsorção)

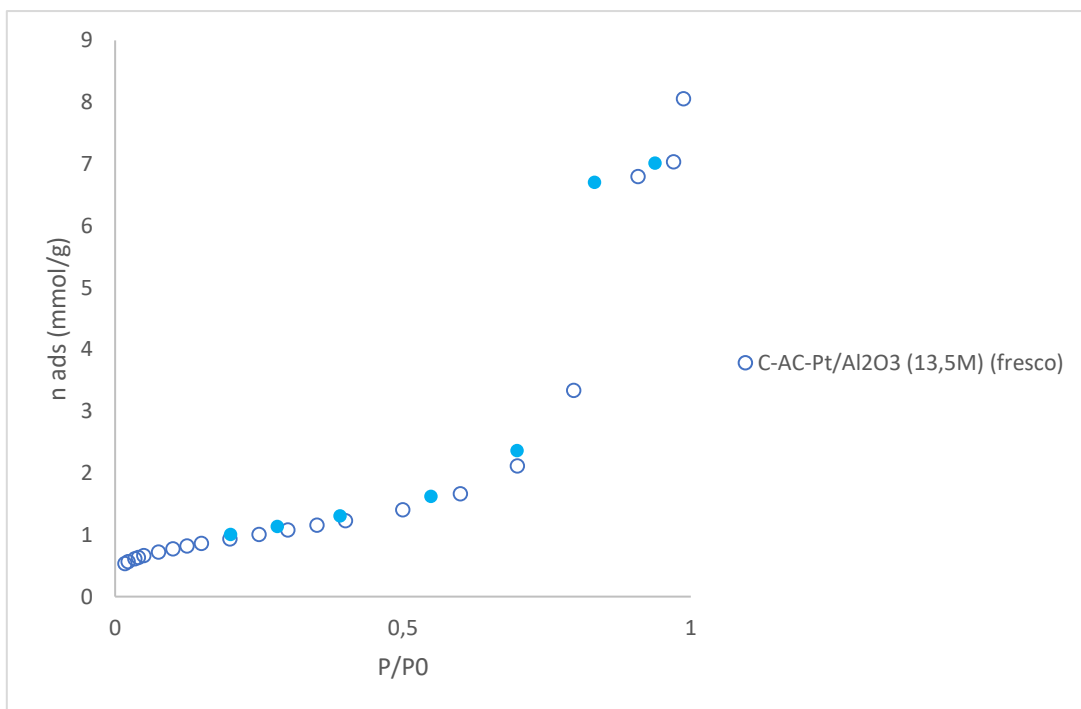


Figura 23 - Isotérmica de adsorção do C-AC-Pt/Al₂O₃ (13,5M) 5B fresco (pontos a cheio correspondem a pontos de desadsorção e pontos abertos correspondem a pontos de adsorção)

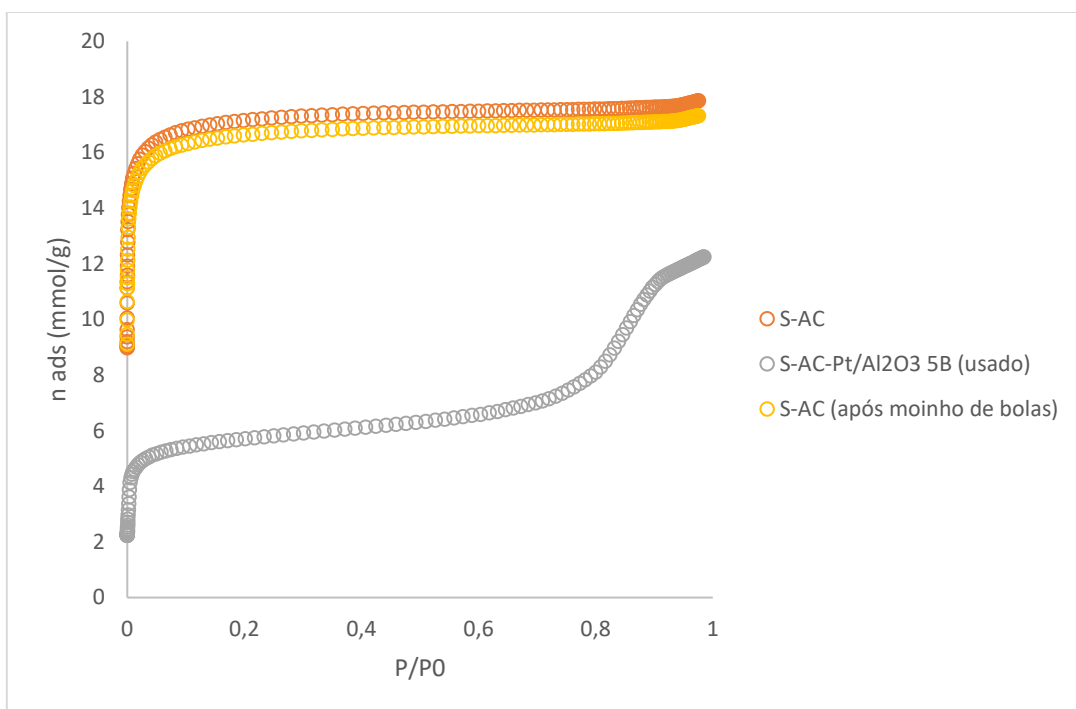


Figura 24 - Isotérmica de adsorção do S-AC, do S-AC-Pt/Al₂O₃ 5B (usado) e do S-AC (após moinho de bolas) (pontos abertos correspondem a pontos de adsorção)

Tabela 7 - Parâmetros texturais, A_{BET} , V_{micro} e V_{meso}

Amostra	A_{BET} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)
CP65-Pt (fresco)	881	0,35	0,04
CP65-Pt (usado)	811	0,32	0,04
CP (original)	907	0,40	0,03
CP21-Pt (fresco)	902	0,36	0,02
CP21-Pt (usado)	461	0,17	0,03
CP21	944	0,37	0,04
CP65	797	0,30	0,06
NS21-Pt (fresco)	1083	0,33	0,47
NS21-Pt (usado)	680	0,06	0,53
NS65-Pt/Al ₂ O ₃ 5B (fresco)	681	0,16	0,48
NS65-Pt/Al ₂ O ₃ 5B (usado)	587	0,12	0,52
NS (original)	1065	0,40	0,30
NS21	963	0,18	0,55
NS65	1041	0,22	0,50
C-AC-Pt/Al ₂ O ₃ 5B (13,5M)	75	0,15	0,50
S-AC	1516	0,60	0,02
S-AC-Pt/Al ₂ O ₃ 5B (usado)	482	0,15	0,26
S-AC 5B (após moinho de bolas)	1478	0,59	0,02

Através da observação da figura 21 é possível observar que o carvão ativado comercial CP apresenta uma isotérmica do tipo I, característico de um material microporoso. De facto pelos valores da tabela 7, constata-se um valor maior de V_{micro} em comparação com o V_{meso} . Após o tratamento ácido aplicado ao carvão e a introdução da platina, os valores de A_{BET} e os valores de V_{micro} não sofrem grandes alterações no entanto, em todos os casos, os parâmetros texturais diminuem quando o catalisador é utilizado na reação o que demonstra que alguns dos poros podem ter sido obstruídos ou algumas estruturas porosas foram destruídas. Este facto torna-se evidente quando se comparam os parâmetros texturais no carvão CP21-Pt (usado) com o CP21-Pt (fresco), verificando-se que a A_{BET} diminuí aproximadamente 48,89%, tal como o valor de V_{micro} que diminuí aproximadamente 52,77%.

No caso do carvão comercial NS, a configuração da isotérmica permite concluir que temos um material mesoporoso, mas que também contém microporos. Estas características da estrutura porosa permitiu que neste caso em particular tenha sido possível observar o efeito das diferentes metodologias de introdução da função metálica, isto é, impregnação e mistura mecânica. Analisando os valores dos parâmetros texturais da amostra NS21 e NS65 e comparando-os com as amostras NS21-Pt (fresco) e NS65-Pt/ Al_2O_3 (fresco) é observável que a utilização da platina/alumina diminuí a área porosa do material e diminui de forma evidente o V_{micro} existente no material. Este bloqueio pode trazer efeito negativos para as potencialidades catalíticas destes tipos de catalisadores visto que as funções ácidas e metálicas existentes no interior dos poros podem estar inacessíveis, levando a uma diminuição na conversão. Após a utilização dos catalisadores observa-se uma diminuição dos valores dos parâmetros texturais dos materiais, principalmente no NS21-Pt.

Através da análise da isotérmica representada na figura 23 conclui-se que o C-AC-Pt/ Al_2O_3 5B (13,5M) não é um material poroso, o que seria de esperar visto que este não sofreu nenhum tratamento de ativação. A diminuta área superficial existente deverá ser o resultado da introdução da alumina. Este facto sugere que grande parte das reações, senão todas ocorrerão na superfície externa do catalisador. Os resultados obtidos também sugerem que a mesoporosidade existente resulta da agregação das partículas, não existindo porosidade interna.

Quanto ao material representado na figura 24, amostra S-AC, a isotérmica obtida, tipo 1 permite concluir que se trata de um material microporoso. Observando os valores obtidos é possível concluir que a utilização do moinho de bolas não modifica o material original, no entanto, como foi observado no carvão ativado NS, a utilização da platina/alumina bloqueia o acesso aos poros do material. Neste caso o fenómeno é mais acentuado devido ao facto de existir maior microporosidade do que no NS, poros mais pequenos são mais facilmente bloqueados. No caso desta amostra, S-AC estudou-se a possibilidade de que a utilização do moinho de bolas poderia danificar as estruturas porosas existentes no material explicando a diminuição da A_{BET} em certos materiais, o que não se observou.

3.1.7 SEM

Nas figuras 25-27 são apresentados os resultados de SEM.

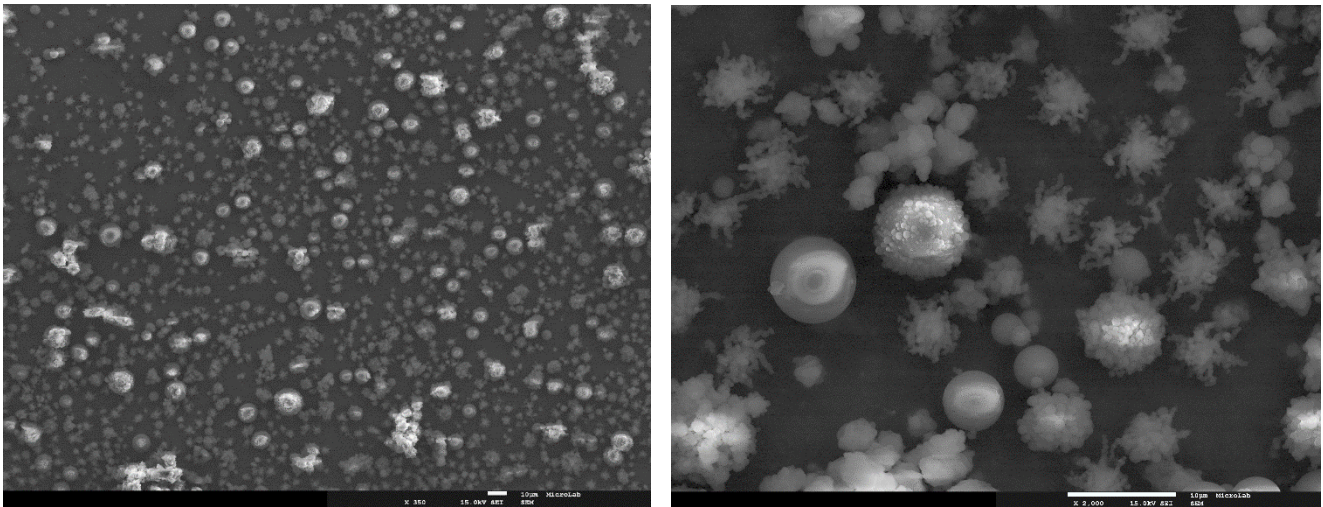


Figura 25 - Hydro char obtido a partir da sacarose (S-HC), imagem à esquerda com ampliação de X 350, imagem à direita com ampliação de X 2000

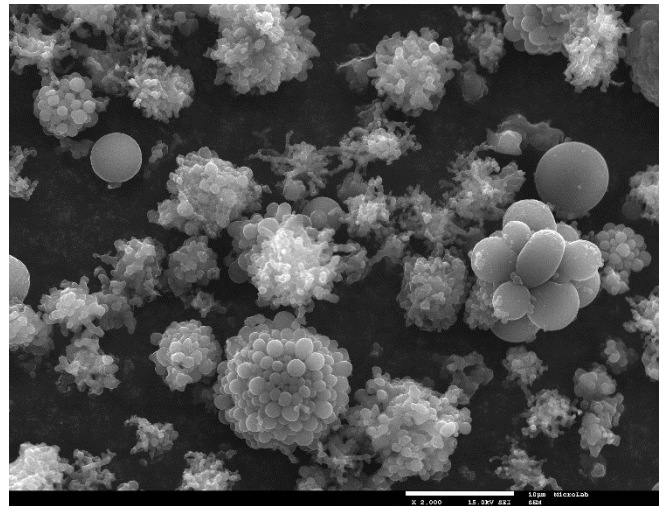
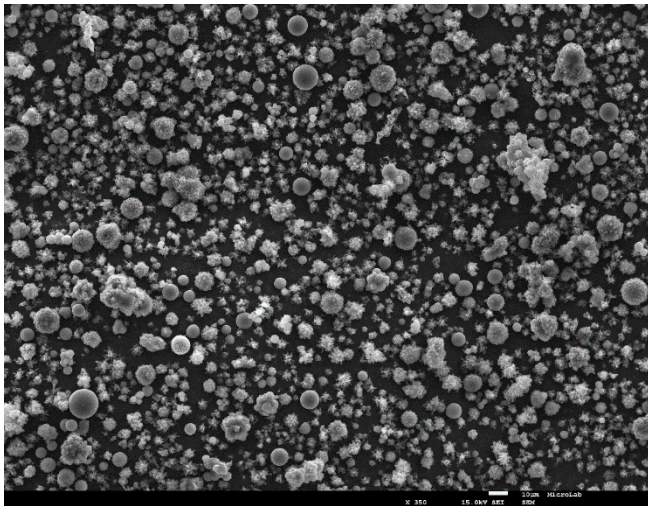


Figura 26 – Carvão ativado obtido a partir da amostra S-HC (S-AC), imagem à esquerda com ampliação de X 350, imagem à direita com ampliação de X 2000

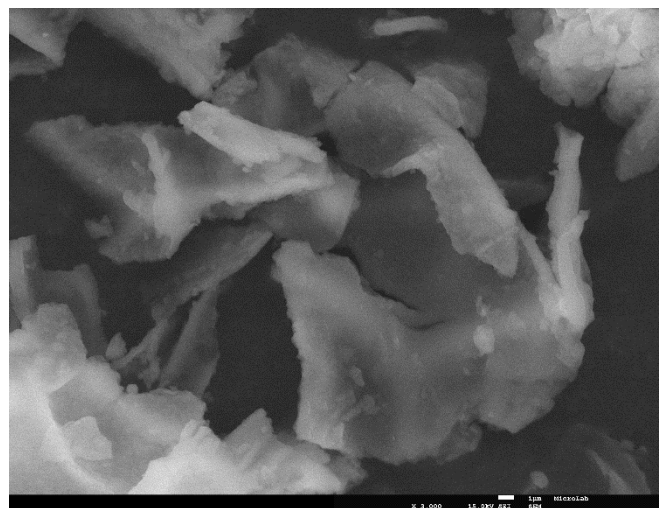
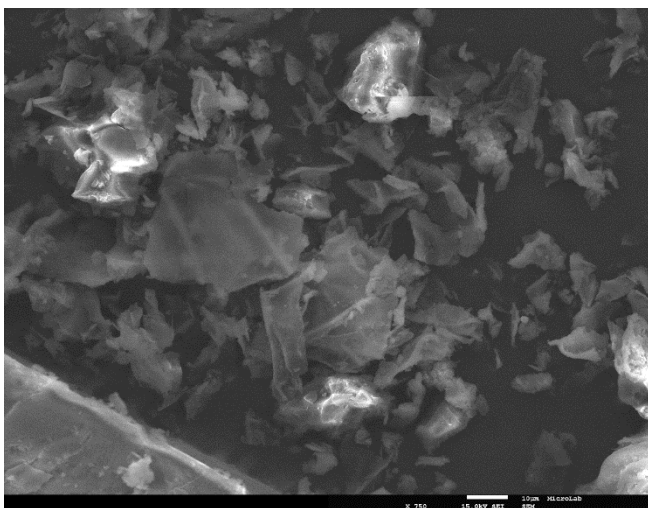


Figura 27 - Acid char obtido a partir do pó de cortiça 13,5M (C-AC (13,5M)), imagem à esquerda com ampliação de X 750, imagem à direita com ampliação de X 3000

Observando as figuras 25 e 27 é possível verificar que de diferentes precursores obtêm-se materiais com diferentes morfologias superficiais pois, enquanto que no caso do S-HC temos partículas esféricas, no C-AC (13,5M) temos estruturas mais planas, assemelhando-se a folhas. Este resultado deve-se ao tipo de precursor que se utiliza, sendo que num caso é sacarose e no outro pó de cortiça e devido ao tratamento que cada um sofre para se obter o *char*, no caso da sacarose este passou por um tratamento hidrotérmal enquanto que no caso do pó de cortiça este passou por um tratamento ácido.

Nas figuras 25 e 26 estão apresentadas imagens do mesmo material, sacarose, mas em diferentes estados durante o processo de preparação do carvão ativado. As diferenças observadas entre os dois estágios, carbonizado vs carvão é a dispersão de partícula e o nível de agregação entre as partículas. Enquanto que na figura 25 observamos uma maior dispersão de

partículas e pouca agregação, na figura 26 temos pouca dispersão entre partículas e uma maior agregação entre as mesmas. Estudos relacionados com a carbonização da casca de coco, a sua posterior ativação e a caracterização de ambos os estágios por SEM^[87] demonstram uma semelhança entre os resultados obtidos nas figuras 25 e 26 sendo que é sugerido que a agregação das partículas é um resultado das etapas de aquecimento aplicadas a estes materiais.

3.1.8 TEM

As figuras 28-31 referem-se aos resultados obtidos por TEM dos catalisadores testados.

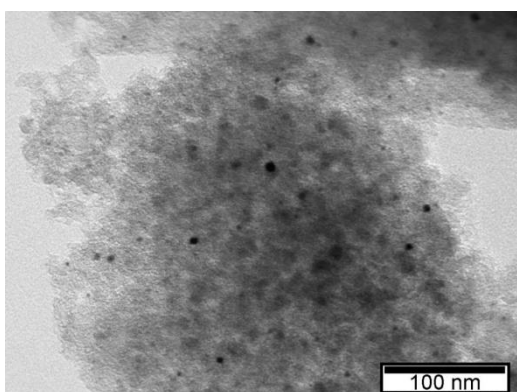


Figura 28 - Imagem TEM da amostra NS21-Pt

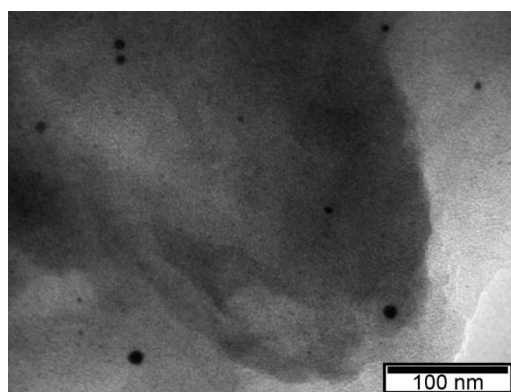


Figura 29 - Imagem TEM da amostra CP65-Pt

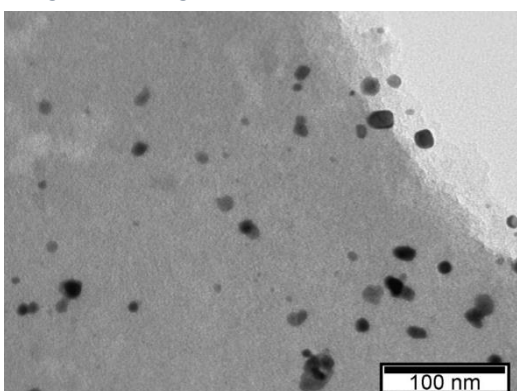


Figura 30 - Imagem TEM da amostra NS65-Pt

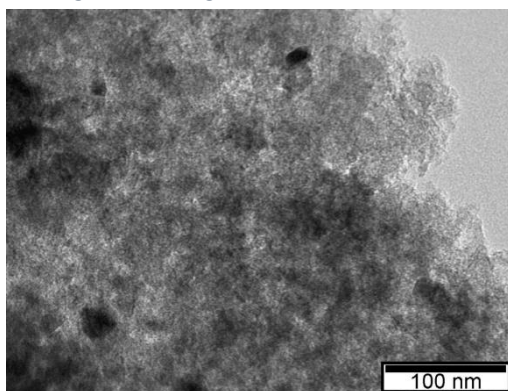


Figura 31 - Imagem TEM da amostra NS65-Pt/Al₂O₃ 5B

Na figura 28 reproduz-se uma imagem TEM do catalisador NS21-Pt, onde é possível observar as partículas de platina, sendo estas os pontos mais escuros. Neste caso temos um tamanho de partícula máximo de aproximadamente 7,27 nm e um tamanho mínimo de aproximadamente 1,82 nm, estando o resto das partículas entre estes valores, no qual o tamanho médio de partícula é de aproximadamente 4,36 nm. Em termos de dispersão, comparativamente com as outras figuras apresentadas, este apresenta uma distribuição homogênea de partículas de platina e aparentemente as partículas apresentam-se maioritariamente à superfície do

catalisador, uma vez que a técnica somente permite a observação da superfície do material, não sendo possível observar o seu interior.

Na figura 29 temos uma imagem TEM do catalisador CP65-Pt, neste caso temos um tamanho de partícula máximo de aproximadamente 10,91 nm e um tamanho mínimo de aproximadamente 1,82 nm, estando o resto das partículas entre estes valores, no qual o tamanho médio de partícula é de aproximadamente 6,54 nm. Em termos de dispersão da função metálica, comparativamente com as outras figuras apresentadas, este apresenta uma distribuição heterogénea de partículas de platina e aparentemente as partículas apresentam-se maioritariamente no interior do catalisador.

Na figura 30 temos uma imagem TEM do catalisador NS65-Pt, neste caso é possível observar um tamanho máximo de partícula de aproximadamente 36,36 nm e um tamanho mínimo de aproximadamente 5,45 nm, estando o resto das partículas entre estes valores, no qual o tamanho médio de partícula é de aproximadamente 15,64 nm. Em termos de dispersão, comparativamente com as outras figuras, este catalisador apresenta uma distribuição homogénea de partículas de platina e aparentemente as partículas apresentam-se maioritariamente à superfície do catalisador.

Na figura 31 temos uma imagem TEM do catalisador NS65-Pt/Al₂O₃ 5B, neste caso é possível observar um tamanho máximo de partícula de aproximadamente 32,73 nm e um tamanho mínimo de aproximadamente 18,18 nm, estando o resto das partículas entre estes valores, com um tamanho médio de partículas de 28 nm. Em termos de dispersão da função metálica temos uma distribuição heterogénea da platina, no qual, aparentemente, esta está localizada no interior do catalisador. No entanto, como é possível de observar existe uma certa dificuldade em distinguir as partículas de platina, uma vez que temos a alumina misturada com o catalisador.

3.1.9 Termogravimetria

A figura 32 representa os resultados obtidos por TG do C-AC (13,5 M).

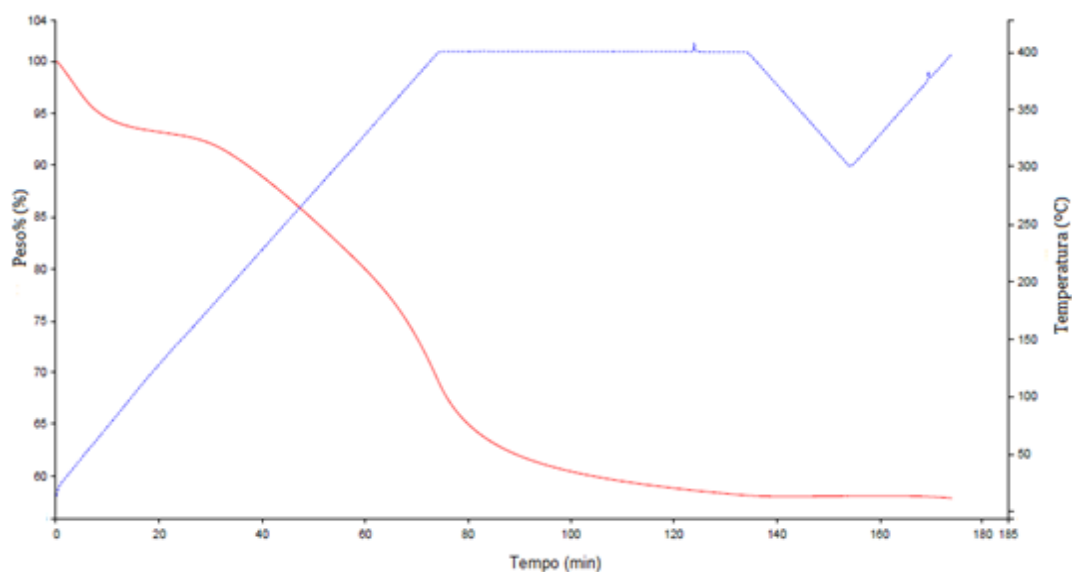


Figura 32 - Resultado obtido da termogravimetria do C-AC (13,5M)

A análise termogravimétrica do C-AC (13,5M) veio confirmar as conclusões retiradas na análise feita aos espectros IV, no qual existe uma perda de grupos funcionais após a reação, sendo que na figura 32 é possível observar uma perda de massa do material em estudo. Também é importante lembrar que o perfil de temperaturas utilizado na técnica termogravimétrica é a mesma do perfil utilizado durante as reações catalíticas, podendo-se afirmar que a utilização de temperaturas acima dos 200°C causam uma perda significativa de massa de material, tendo sido perdido aproximadamente 40 % da massa inicial, no entanto após o tratamento de 60 minutos a 400°C não existem perdas de massa significativas o que pode ser indicativo de que existe apenas a perda de grupos mais voláteis do material.

3.2 Reação de hidroisomerização

3.2.1 Influência do método de introdução da platina

No tópico seguinte apresentam-se os resultados relativos aos dois métodos usados para introduzir a função metálica: mistura mecânica em moinho de bolas e impregnação. No caso da mistura mecânica ainda será estudada a influência do número de bolas introduzidas no moinho durante a moagem.

3.2.1.1 Influência do número de bolas no moinho na mistura mecânica

Após a introdução da função metálica nos carvões escolhidos, C-AC (13,5M), C-AC (18M) e CG-AC por moagem mecânica através da utilização do moinho de bolas foram feitos testes catalíticos aos materiais para observar a sua potencialidade catalítica. Também foram testados os *char* obtidos pela carbonização da sacarose. Pretende-se com estes resultados mostrar qual a influência do número de bolas introduzidas no moinho. De seguida irão ser apresentados os resultados obtidos nas condições reacionais descritas na legenda das figuras 33 a 36. Os gráficos mostram a distribuição de produtos por famílias, produtos de *cracking* com número de átomos de carbono inferior a 10, isómeros mono-ramificados e bi-ramificados e produtos pesados, isto é com número de átomos de carbono superior a 10.

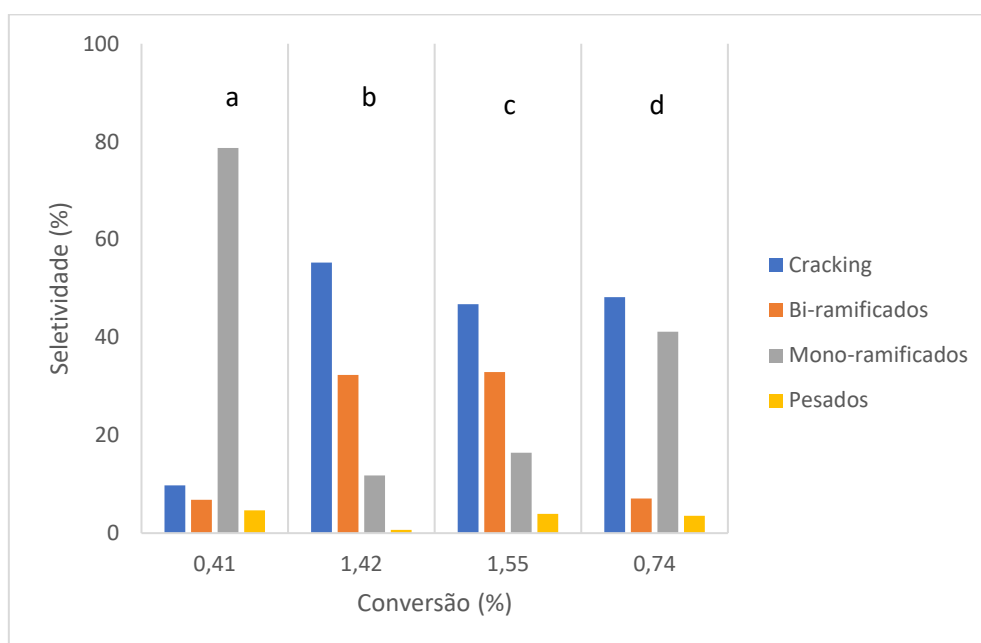


Figura 33 - Conversão vs Seletividade do C-AC-Pt/Al₂O₃ (13,5M) 3B.

a: Temperatura de 320°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

b: Temperatura de 320°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,032 mL/min.

c: Temperatura de 350°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

d: Temperatura de 350°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,032 mL/min.

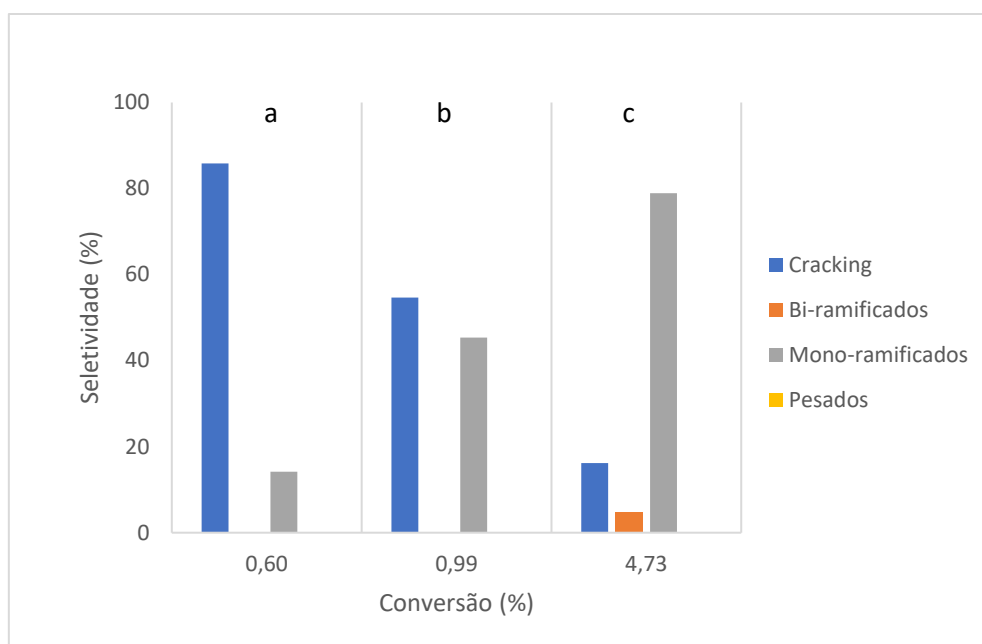


Figura 34 - Conversão vs Seletividade do C-AC-Pt/Al₂O₃ (13,5M) 5B.

a: Temperatura de 300°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

b: Temperatura de 320°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

c: Temperatura de 350°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

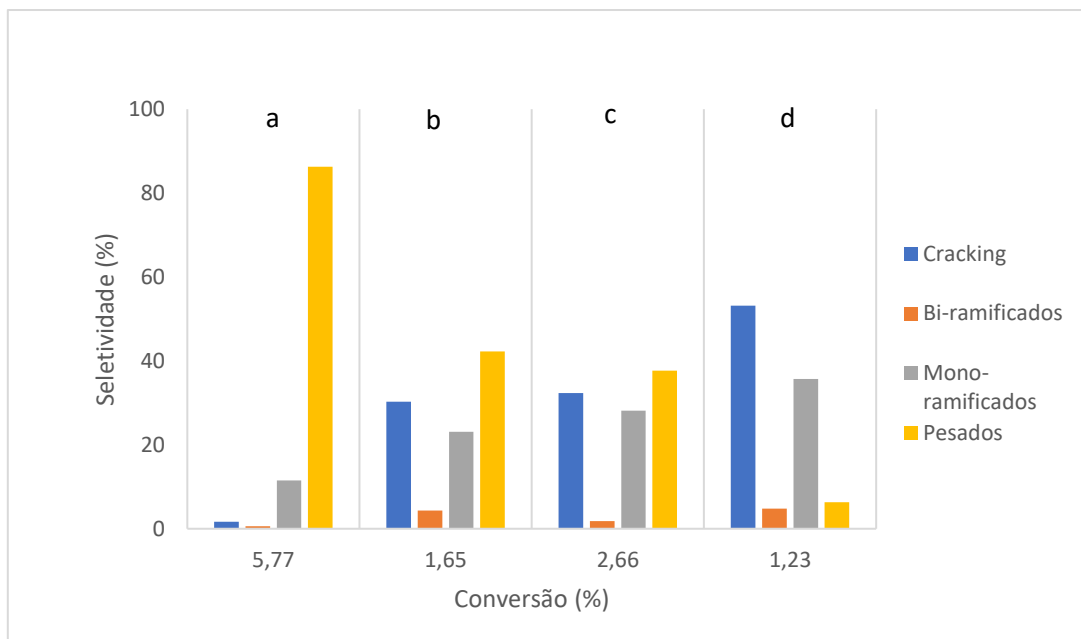


Figura 35 - Conversão vs Seletividade do C-AC-Pt/Al₂O₃ (18M) 3B.

a: Temperatura de 320°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

b: Temperatura de 320°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,032 mL/min.

c: Temperatura de 350°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

d: Temperatura de 350°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,032 mL/min.

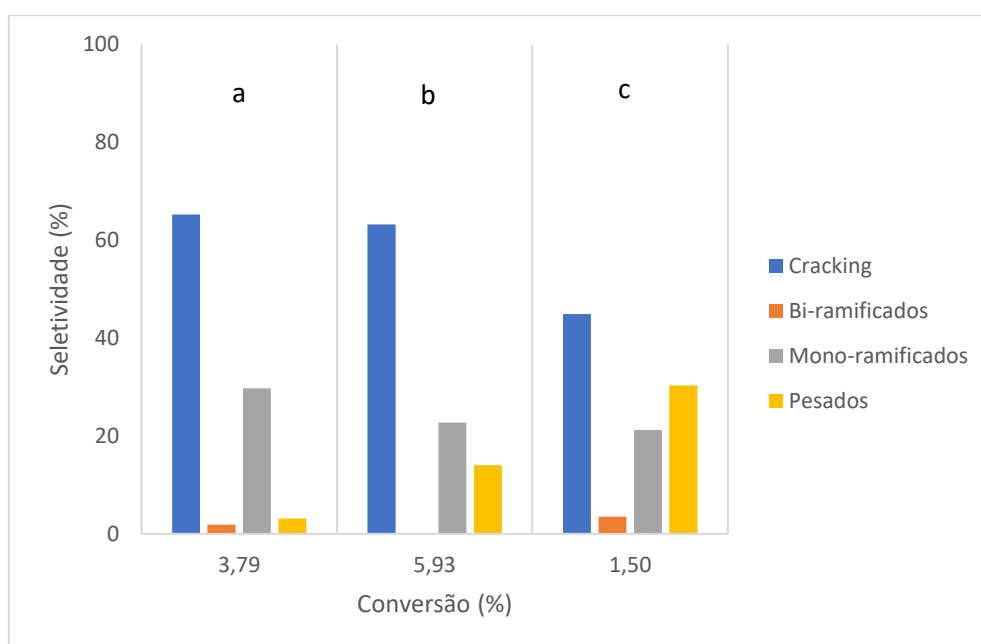


Figura 36 - Conversão vs Seletividade do C-AC-Pt/Al₂O₃ (18M) 5B.

a: Temperatura de 350°C, caudal de hidrogénio usado de 1,11 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

b: Temperatura de 350°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

c: Temperatura de 350°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

Os resultados obtidos nos testes catalíticos permitem concluir que, relativamente ao número de bolas que foram usadas no moinho no processo de introdução da platina, as amostras onde se utilizou 5 bolas para introduzir a função metálica apresentaram melhores resultados do que os catalisadores onde se usou apenas 3 bolas, principalmente em termos de seletividade. Fazendo a comparação de cada par, mesmo *acid char* mas diferente número de bolas é possível observar um valor máximo de 4,73% de conversão no pó de cortiça (13,5M) 5B, sendo que se atingiu apenas o valor máximo de 1,55% de conversão no pó de cortiça (13,5M) 3B. A mesma tendência, se bem que bastante menos acentuada é possível de ser observada no par obtido a partir do carbonizado de pó de cortiça (18M): o uso de 5 bolas permite alcançar um máximo de conversão de 5,93%, enquanto que o catalisador preparado usando 3 bolas atingiu o máximo de conversão é de 5,77%.

Este resultado seria de esperar visto que a utilização de um maior número de bolas levaria à maior distribuição da platina no carvão, o que levaria a uma diminuição da possibilidade de agregação da função metálica, isto é, uma distribuição heterogénea. Diminuem-se assim problemas relativos à obstrução do acesso das espécies reagentes aos centros ácidos do suporte.

Tendo em consideração os resultados obtidos por espectroscopia IV e termogravimetria, os produtos pesados observados nas figuras 33-36, devem corresponder aos compostos mais voláteis dos catalisadores que são removidos devido à temperatura utilizada tanto no pré-tratamento como na reação.

Outro parâmetro variado nestes testes catalíticos é a velocidade espacial, podendo a sua variação ser observada nas figuras 33, 35 e 36 e , em geral, velocidades espaciais maiores conduzem a valores de conversão menores e a menores seletividades para produtos mono-ramificados.

3.2.1.2 Mistura mecânica vs impregnação

De seguida estão apresentados resultados que permitem avaliar a influência da metodologia utilizada para introduzir a platina, mistura mecânica vs impregnação. Atendendo aos resultados apresentados no parágrafo anterior as condições operacionais da mistura mecânica, restringiram-se a 5 bolas introduzidas no moinho. Os resultados obtidos encontram-se nas figuras 37-39. Estes gráficos mostram a distribuição de produtos por famílias, produtos de *cracking* com número de átomos de carbono inferior a 10, isómeros mono-ramificados e bi-ramificados e produtos pesados, isto é com número de átomos de carbono superior a 10.

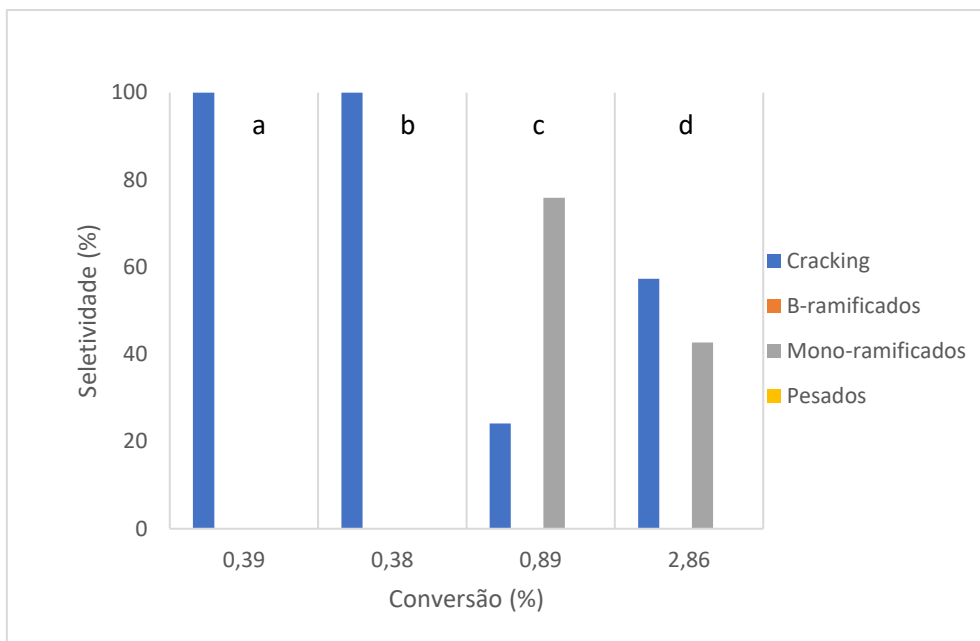


Figura 37 - Conversão vs Seletividade do CG-AC-Pt/Al₂O₃ 5B.

a: Temperatura de 241°C, caudal de hidrogénio usado de 3,07 L/h, caudal de n-decano usado de 0,030 mL/min.

b: Temperatura de 279°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

c: Temperatura de 300°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

d: Temperatura de 330°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

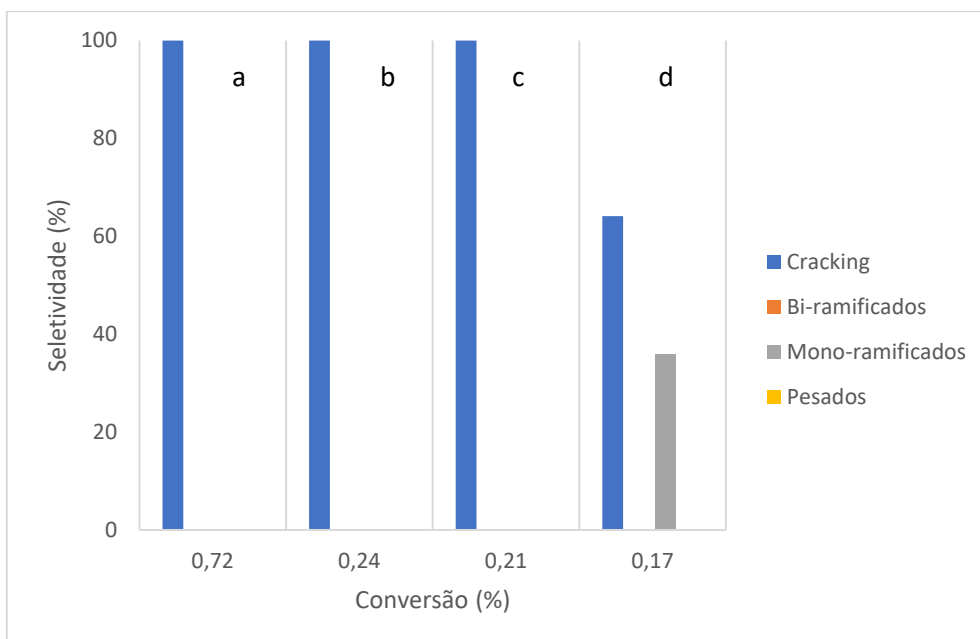


Figura 38 - Conversão vs Seletividade do CG-AC-Pt.

a: Temperatura de 300°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

b: Temperatura de 320°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

c: Temperatura de 350°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

d: Temperatura de 350°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,032 mL/min.

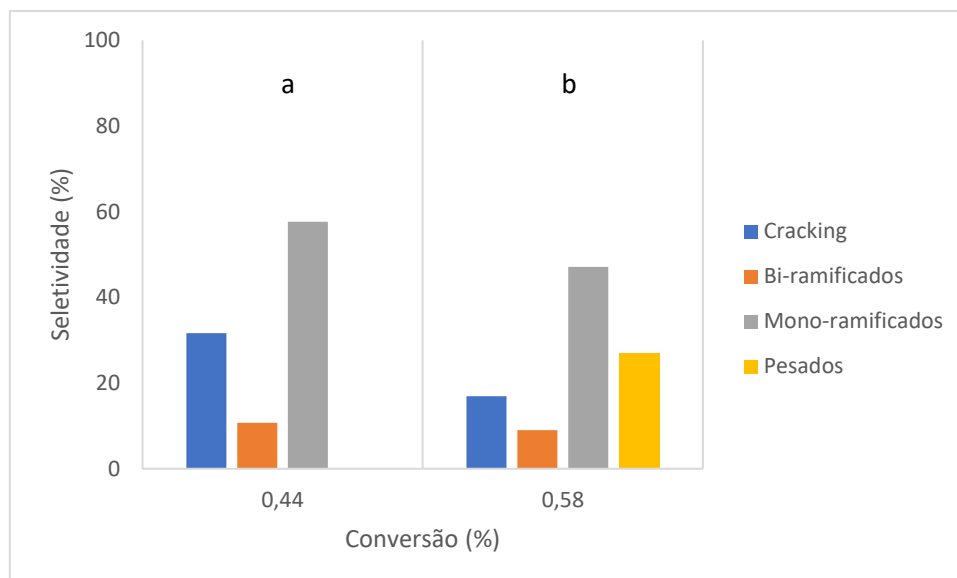


Figura 39 - Conversão vs Seletividade do C-AC-Pt (13,5M).

a: Temperatura de 330°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

b: Temperatura de 330°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

Através da observação das figuras 37 e 38 é possível constatar que a introdução da função metálica através da mistura mecânica é a melhor metodologia, tanto em termos de seletividade, como de conversão. Este resultado torna-se evidente quando são utilizadas as mesmas condições de caudais e de temperatura. No caso do catalisador CG-AC-Pt obtêm-se uma conversão de 0,72% com uma seletividade de 100% para produtos de *cracking*, enquanto que no caso do CG-AC-Pt/Al₂O₃ 5B atingiram-se conversões de 0,89% e 2,86% com seletividade de aproximadamente 76% e 43% para mono-ramificados, respetivamente. Logo, no caso do *char* GC-AC é possível concluir que o melhor método de introdução da platina é por mistura mecânica.

Tal como se observou para os resultados obtidos pelos catalisadores baseados em CG-AC, também os resultados obtidos com os catalisadores preparados com C-AC mostram o benefício da introdução da Pt por mistura mecânica. Com efeito, em termos de conversão e seletividade, o catalisador C-AC-Pt (13,5M) (figura 39) apresenta em geral piores resultados que o C-AC-Pt/Al₂O₃ (13,5M) 3B ou 5B. Estes resultados sugerem que a utilização da introdução da função metálica nos *char* por mistura mecânica origina catalisadores com maiores percentagens de conversão e seletividade, para alcanos mono-ramificados, do que catalisadores obtidos por impregnação nos mesmos *char*.

3.2.2 Influência do método de preparação dos suportes ácidos

Nos tópicos apresentados em seguida irão ser discutidos os efeitos da concentração de ácido na preparação dos suportes e a influência da ativação do *char* comparativamente ao uso do material obtido apenas após carbonização.

3.2.2.1 Efeito da concentração de ácido

Em termos de seletividade aos produtos pretendidos, alcanos mono-ramificados é possível observar uma predominância destes quando se usam catalisadores preparados com pó de cortiça (13,5M) em comparação com os materiais derivados do pó de cortiça (18M). Estes resultados podem ser explicados pela diferença entre a concentração de ácido utilizado na preparação de ambos os carvões, sendo que o ácido sulfúrico tem uma dupla função, a de carbonizar o material rico em carbono e a de conferir ao material produzido a função ácida necessária para a reação de hidroisomerização. Seria de esperar que a utilização de uma maior concentração de ácido levaria à introdução de um maior número de centros ácidos, o que efetivamente se verificou, visto que a conversão para produtos secundários da reação, principalmente os produtos de *cracking* foi maior no caso dos catalisadores onde se usou pó de cortiça (18M).

Através da análise das figuras 33-36, também é possível observar que em termos de conversão, o maior valor observado é de 5,93 %, tendo este valor sido obtido com o catalisador C-AC-Pt/Al₂O₃ (18M) 5B. Em geral os catalisadores cujo suporte foi obtido através de da carbonização do pó de cortiça com a utilização de H₂SO₄ (18M) apresentam maiores valores de conversão que os suportes obtidos pela utilização de H₂SO₄ (13,5M). Este fenómeno ocorre devido ao maior número de centros ácidos no catalisadores C-AC-Pt/Al₂O₃ (18M) 3B e 5B em comparação com os catalisadores C-AC-Pt/Al₂O₃ (13,5M) 3B e 5B.

3.2.2.2 Influência da carbonização vs ativação

Tendo em consideração os resultados obtidos pelas isotérmicas de adsorção de N₂, figura 23 e tabela 7, será possível afirmar que as reações neste tipo de material (C-AC) ocorrem maioritariamente, senão na sua totalidade à superfície do material, tendo em conta o baixo valor de A_{BET} , o que sugere uma diminuição do efeito seletivo que os poros conferem, o que poderá explicar a baixa seletividade destes materiais para produtos mono-ramificados. Esta afirmação é suportada pela hipótese de que todos os materiais descritos nas figuras 33-36 têm valores semelhantes de A_{BET} .

Após a observação dos resultados obtidos com os catalisadores produzidos através dos *char*, o trabalho foi direcionado para a utilização de carvões ativados, visto que grande parte, senão a totalidade, dos catalisadores utilizados a nível industrial para a reação de hidroisomerização apresentam porosidade, algo que os *char* anteriormente testados não tinham.

Assim para aumentar tanto a conversão, como a seletividade foi decidido criar porosidade nos *char* produzidos.

Como já existia metodologia e resultados de carvões ativados feitos a partir da sacarose, este foi escolhido para verificar se a porosidade influenciava os resultados anteriormente obtidos.

Após vários testes catalíticos feitos ao S-AC-Pt/Al₂O₃ 5B, catalisador obtido pela carbonização da sacarose e seguidamente ativado foi observado que este não produzia nenhum produtos de reação, sendo que no cromatograma somente era identificado o pico correspondente ao *n*-decano, o que demonstrava que não ocorria reação.

Na figura 40 estão representados os resultados obtidos pelo catalisador S-HC-Pt/Al₂O₃ 5B. Estes gráficos mostram a distribuição de produtos por famílias, produtos de *cracking* com número de átomos de carbono inferior a 10, isómeros mono-ramificados e bi-ramificados e produtos pesados, isto é com número de átomos de carbono superior a 10.

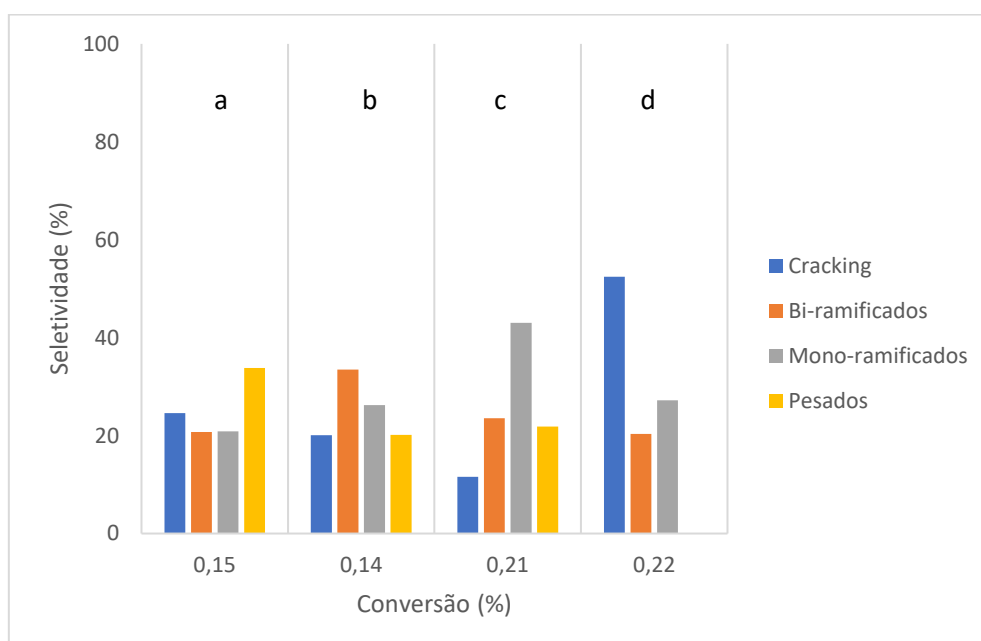


Figura 40 - Conversão vs Seletividade do S-HC-Pt/Al₂O₃ 5B.

a: Temperatura de 280°C, caudal de hidrogénio usado de 5,21 L/h, caudal de *n*-decano usado de 0,050 mL/min.

b: Temperatura de 300°C, caudal de hidrogénio usado de 5,21 L/h, caudal de *n*-decano usado de 0,050 mL/min.

c: Temperatura de 320°C, caudal de hidrogénio usado de 5,21 L/h, caudal de *n*-decano usado de 0,050 mL/min.

d: Temperatura de 350°C, caudal de hidrogénio usado de 5,21 L/h, caudal de *n*-decano usado de 0,050 mL/min.

Através da análise da figura 40 e a descrição dos resultados feita para o catalisador S-AC-Pt/Al₂O₃ 5B é possível tirar algumas conclusões. É importante referir que nestes dois casos o precursor foi o mesmo, sacarose, no entanto os resultados da figura 40 referem-se a um material obtido por carbonização da sacarose, enquanto que o S-AC-Pt/Al₂O₃ 5B, tem por base

um material que após ser carbonizado foi ativado. A maior diferença entre estes catalisadores é a existência/inexistência de porosidade. Tendo em conta este facto e os resultados obtidos nas isotérmicas de adsorção de N₂, figura 23 e tabela 7, o fenómeno que ocorreu para se obter os resultados do carvão ativado da sacarose foi a obstrução da porosidade, impedindo o acesso das espécies reagentes aos centros ativos do catalisador.

Na figura 40 é também possível observar a influência da temperatura, tanto na conversão como na seletividade. O aumento da temperatura causa o aumento da conversão, o que confirma que a maiores temperaturas existe uma maior atividade dos centros ácidos, no entanto também ocorre um aumento dos produtos de *cracking*.

3.2.3 Carvões comerciais

Após terem sido testados todos os *char* foi possível observar que os melhores resultados eram apresentados pelo *acid char* feito do pó de cortiça (13,5M). Para comparar os resultados obtidos com carvões ativados comerciais foi decidido avaliar as propriedades catalíticas de dois carvões ativados, o CP e o NS. Após terem sido submetidos a um tratamento ácido e após introdução da Pt, os catalisadores bifuncionais foram testados. De seguida estão apresentados os resultados obtidos, nas figuras 41-45.

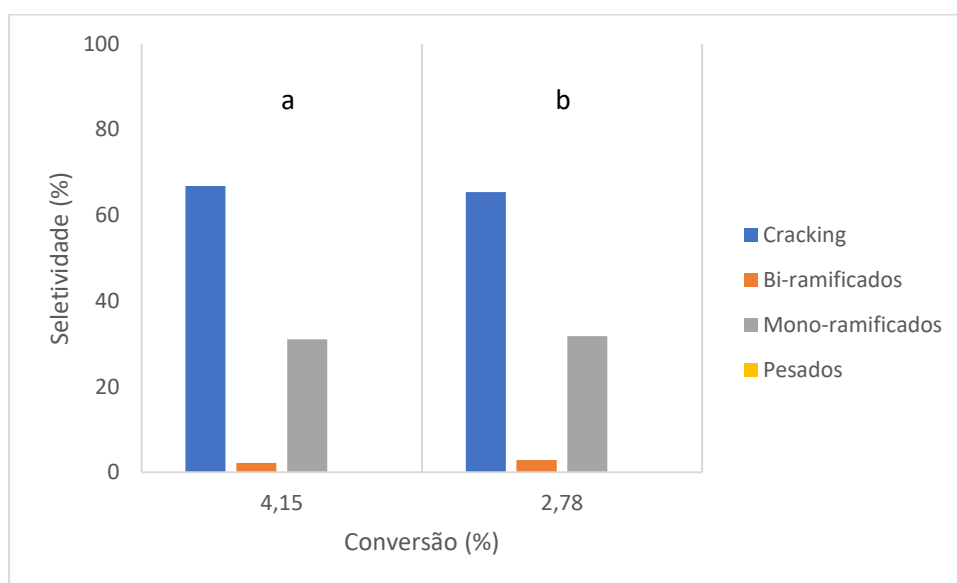


Figura 41 - Conversão vs Seletividade do carvão CP65-Pt.

a: Temperatura de 330°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

b: Temperatura de 330°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

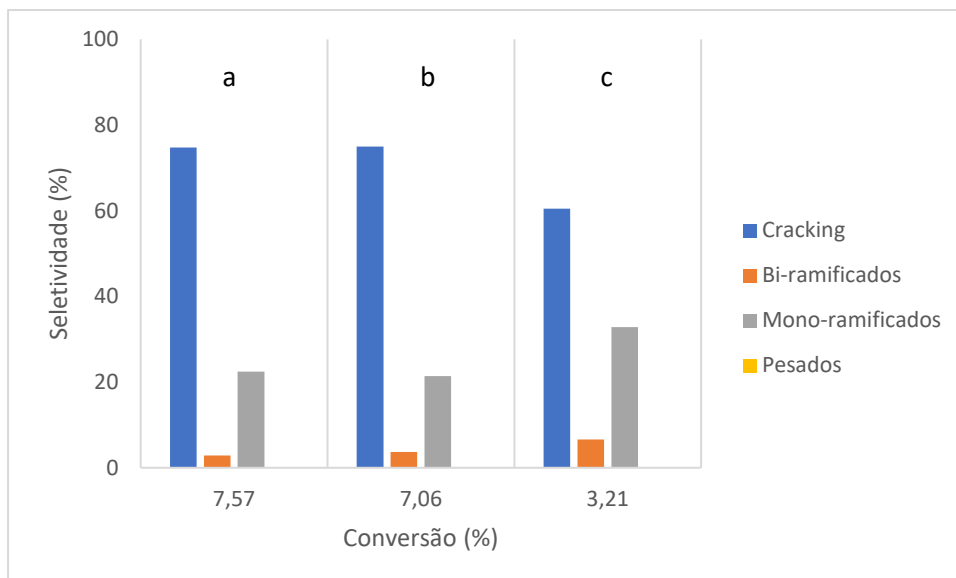


Figura 42 - Conversão vs Seletividade do carvão CP21-Pt.

a: Temperatura de 330°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

b: Temperatura de 330°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

c: Temperatura de 330°C, caudal de hidrogénio usado de 5,21 L/h, caudal de n-decano usado de 0,050 mL/min.

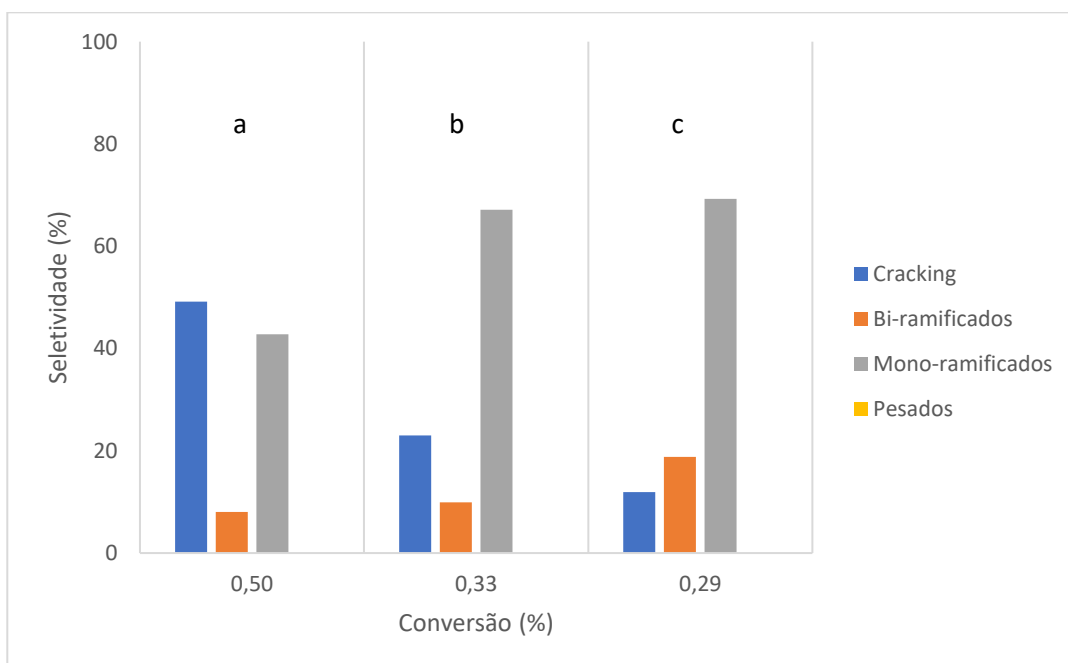


Figura 43 - Conversão vs Seletividade do carvão NS21-Pt.

a: Temperatura de 330°C, caudal de hidrogénio usado de 1,11 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

b: Temperatura de 330°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

c: Temperatura de 330°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

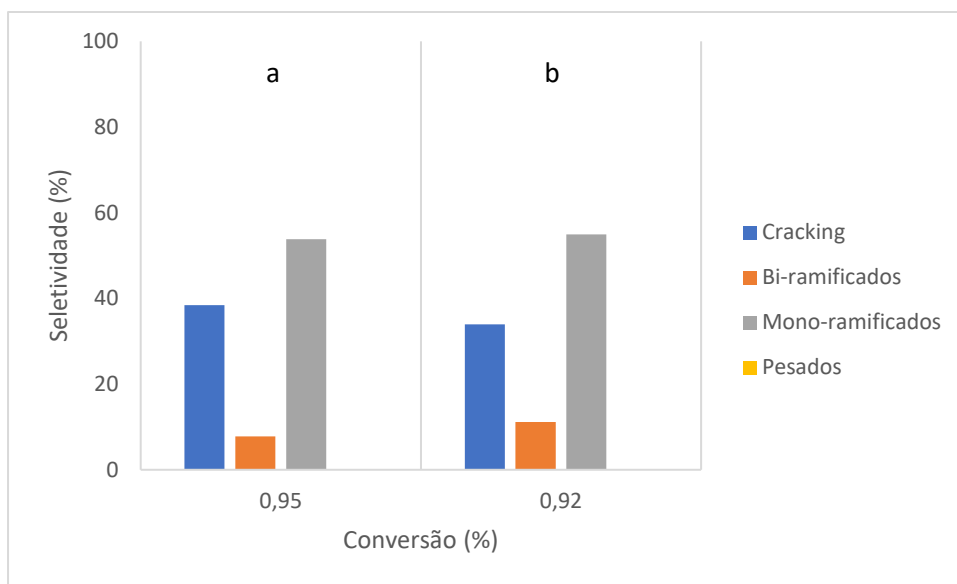


Figura 44 - Conversão vs Seletividade do carvão NS65-Pt.

a: Temperatura de 330°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

b: Temperatura de 330°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

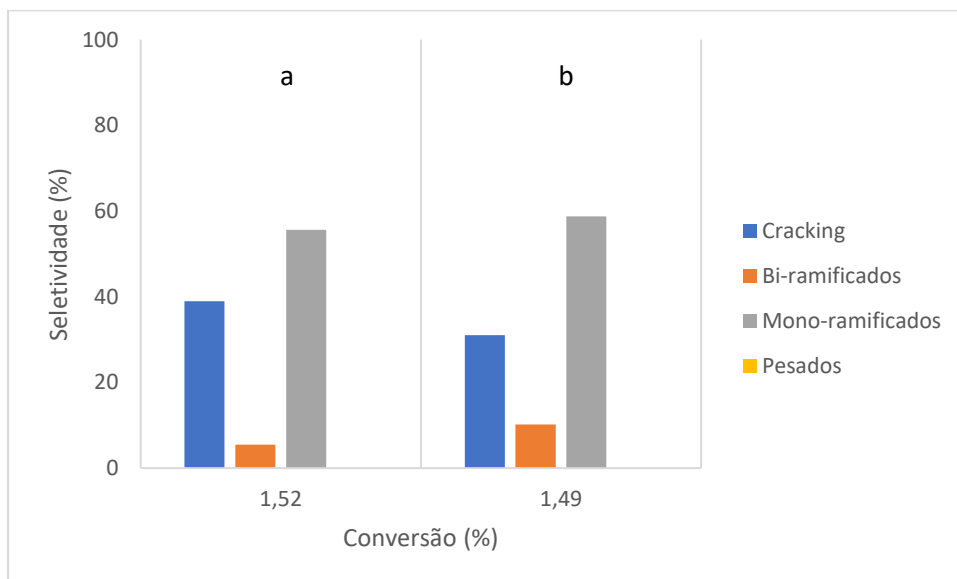


Figura 45 - Conversão vs Seletividade do carvão NS65-Pt/Al2O3 5B.

a: Temperatura de 330°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

b: Temperatura de 300°C, caudal de hidrogénio usado de 1,67 L/h, caudal de n-decano usado de 0,016 mL/min.

Comparando os resultados obtidos nas figuras 41 e 42 é possível observar que para estes catalisadores, CP65-Pt e CP21-Pt, isto é com suportes submetidos a tratamento ácido

com concentração diferente, em condições semelhantes de temperatura e caudais verifica-se que em termos de conversão o CP21-Pt apresenta valores maiores que o CP65-Pt. Este resultado não era esperado, visto que uma maior quantidade de centros ácidos sugeria uma maior conversão. Outro resultado que não seria de esperar é o facto do catalisador CP21-Pt demonstrar uma menor seletividade para produtos mono-ramificados que o catalisador CP65-Pt, sendo esperado que o catalisador com maior número de centros ácidos produzisse uma maior quantidade de produtos de *cracking*, comparativamente com um catalisador com um menor número de centros ácidos. Os resultados do catalisador CP65-Pt sugerem que este poderá ter sofrido desativação. O resultado que já seria espectável é o obtido pelo CP21-Pt nos ensaios onde se aumentou o valor dos caudais de H₂ e n-decano, verificando-se que em termos de conversão, este é menor que os outros, condições “a” e “b”.

Tendo em consideração que o carvão ativado NS tem na sua estrutura mesoporos, foi sugerido que a utilização de platina/alumina neste material não teria os mesmos efeitos nefastos apresentados pelo S-AC-Pt/Al₂O₃ 5B. Na tabela 7 é possível observar um decréscimo na A_{BET} do NS65-Pt/Al₂O₃ 5B (fresco), e usado, comparativamente com o NS65 (fresco), no entanto este é menor que o decréscimo apresentado pelo S-AC-Pt/Al₂O₃ 5B (usado), o que sugere a possibilidade de ocorrência de reação. Esta afirmação é confirmada pela observação da figura 45, onde é possível constatar que existiu reação e a seletividade para os produtos mono-ramificados foi favorável comparativamente com os outros catalisadores, sendo este um dos poucos casos em que a seletividade para produtos mono-ramificados é maior que a seletividade dos outros produtos de reação, *cracking*, bi-ramificados, pesados.

Comparando os resultados obtidos nas figuras 44 e 45 é possível concluir que a utilização da técnica de mistura mecânica demonstra obter melhores resultados comparativamente com os catalisadores obtidos por impregnação, tendo em consideração que o catalisador NS65-Pt apresentar piores resultados de conversão e seletividade.

Observando as figuras 43, 44 e 45 e comparando os catalisadores produzidos pela utilização do carvão ativado NS (NS21-Pt, NS65-Pt e NS65-Pt/Al₂O₃ 5B) os melhores resultados, em geral são observados para o catalisador NS65-Pt/Al₂O₃ 5B, onde se atinge uma maior conversão. No entanto em termos de seletividade, o melhor catalisador é o NS21-Pt, o que seria de esperar tendo em conta que o menor número de centros ácidos promove apenas uma etapa de isomerização, originando uma maior seletividade aos produtos mono-ramificados.

Tendo em consideração os resultados obtidos para outros materiais à base de carbono anteriormente estudados, nomeadamente o estudo apresentado na referência 60 seria pertinente incluir uma breve comparação entre estes com os estudados na presente tese.

Em geral, tendo em consideração todos os *char* e carvões ativados utilizados, os resultados obtidos pelos catalisadores utilizados no referido estudo, Pt/CMK-3, Pt/GL-50(21) e Pt/GL-50(65), sendo o CMK-3 um carvão ativado mesoporoso sintetizado em laboratório e o GL-50 um carvão ativado comercial da NORIT foram melhores que os obtidos no presente trabalho

em termos de conversão. A conversão mais elevada observa-se no catalisador Pt/CMK-3 e tem um valor de aproximadamente 10%, com uma seletividade de 50%, enquanto que nos catalisadores estudados nesta tese, o maior valor observou-se no catalisador CP21-Pt, tendo este um valor de 7,57%, com uma seletividade de 22,42%.

Em termos da influência da temperatura na seletividade observa-se uma tendência semelhante entre os dois estudos, quanto maior a temperatura, maior é a seletividade para os produtos de *cracking*, atendendo a que estas reações são favorecidas pelo aumento da temperatura.

Capítulo 4

4.1 Conclusões

A presente tese teve como objetivo o estudo de materiais ricos em carbono para a produção de catalisadores bifuncionais, para a reação de hidroisomerização de n-alcenos de cadeia longa. Neste estudo foram utilizados o pó de cortiça, as borras de café e a sacarose para a produção de suportes para a reação, tendo sido feitos testes catalíticos aos catalisadores provenientes destas fontes. Para complementar o estudo feito, também foram utilizados os materiais CP e NS.

Através da utilização de técnicas como o pH_{PZC} e o número total de centros ácidos é possível observar que o tratamento ácido aplicado a todos estes materiais foi um sucesso, tendo em conta que todos eles apresentam pH 's menores que 7, sendo o material mais ácido o C-AC (13,5M), como é possível de ser observado na tabela 5 e 6.

Após a utilização do catalisador na reação, este apresenta um certo nível de desativação, tendo em conta os resultados obtidos por espectroscopia IV, isotérmicas de adsorção de N_2 e termogravimetria. Este facto pode ter na sua origem a perda dos grupos funcionais da matriz carbónica ou devido à formação de produtos pesados que ficam aprisionados na porosidade.

Analisando o espectro de IV do C-AC-Pt/ Al_2O_3 5B (fresco) e C-AC-Pt/ Al_2O_3 5B (usado) é possível notar o desaparecimento de picos referentes a constituintes do catalisador original, o que sugere que durante a reação, ou no tratamento feito anteriormente a este ocorre lixiviação dos mesmos.

O estudo das isotérmicas de adsorção sugere que todos os catalisadores têm uma diminuição do valor de A_{BET} após a reação, podendo-se concluir que após estas, o catalisador perde algumas das suas estruturas porosas, por colapso das mesmas ou os produtos da reação ficam retidos nos poros. Também é possível concluir que a utilização de platina/alumina em carvões com porosidade, diminuí a A_{BET} destes criando desta maneira um efeito bloqueador de poros.

Através dos resultados obtidos por termogravimetria para o material C-AC (13,5 M) é possível concluir que existe a perda de grupos funcionais no pré-tratamento feito antes da reação, o que vem confirmar conclusões retiradas pela análise do espectro de IV.

Através das diferenças observadas nas imagens de SEM do S-HC e S-AC pode-se concluir que estes passaram por um tratamento diferente, o que implica que a ativação do material foi sucedida. Pela imagem SEM do C-AC (13,5 M) também se pode concluir que matérias diferentes ou tratamentos diferentes resultam em morfologias superficiais diferentes.

Com as imagens de TEM pode-se concluir que a função metálica está presente nos catalisadores sintetizados, este facto juntamente com as conclusões feitas sobre o pH das amostras demonstram que os catalisadores produzidos têm a função metálica e ácida necessária para que ocorra reação.

Após os vários testes catalíticos é possível concluir que estes materiais demonstram ter a possibilidade de serem usados como catalisadores para a reação de hidroisomerização, no entanto existem certas variáveis que necessitam de ser otimizadas para se poder obter melhores resultados. No caso do melhor número de bolas a utilizar para introduzir a função metálica concluiu-se que a utilização de 5 bolas resultava em melhores resultados catalíticos do que a utilização de 3 bolas. Também se conclui que para os *char* produzidos, a introdução por mistura mecânica resulta em melhores resultados catalíticos do que a utilização da impregnação, enquanto que no caso dos carvões ativados, onde exista maioritariamente microporos, os melhores resultados catalíticos são apresentados em carvões cuja função metálica foi introduzida por impregnação. No caso dos carvões ativados que possuem maioritariamente mesoporos, a introdução por mistura mecânica relevou ser o melhor método, pois apresentava os melhores resultados catalíticos.

Em conclusão, o trabalho inicial feito para o estudo da possibilidade de utilizar materiais com alto teor em carbono para a produção de catalisadores bifuncionais gerou resultados promissores, no entanto é necessário otimizar certos parâmetros para aumentar principalmente a conversão destes.

4.2 Perspetivas de trabalho futuro

Após o estudo das características texturais e químicas dos materiais descritos na seguinte tese de mestrado e da realização de testes catalíticos para se observar as potencialidades destes na reação de hidroisomerização do *n*-decano foi possível argumentar e concluir acerca da utilização destes futuramente a uma maior escala, com o objetivo de reaproveitar matéria rica em carbono e produzir materiais de alto valor económico.

Tendo em consideração todo o trabalho realizado em laboratório durante um ano existiram certos temas, parâmetros e influências que devido ao tempo limitado não foram possíveis de ser estudadas e que complementariam o estudo feito, podendo estes ser motivo para teses ou estudos posteriores.

Um deles é o estudo mais intensivo da quantidade ou percentagem de ácido a utilizar para diminuir as reações de *cracking* existentes, sendo que este é um parâmetro de grande importância na reação descrita.

Para uma melhor análise da dispersão metálica, algo que complementaria a análise por TEM seria utilizar técnicas como a quimisorção de H₂ ou recorrer a uma reação modelo como a hidrogenação do tolueno.

O estudo da influência de várias percentagens de introdução da platina no catalisador na reação de hidroisomerização neste tipo de materiais também seria vital para a otimização da seletividade e conversão neste tipo de catalisadores.

Em particular no caso da maçaroca de milho seria importante diminuir o tamanho dos fragmentos utilizados na carbonização do material, para a obtenção do *char*, de modo a que seja possível obter-se um maior rendimento mássico de material carbonizado e desta maneira ser possível estudar a potencialidade deste resíduo como catalisador bifuncional.

Para além dos resíduos nesta tese referidos, a utilização de outros resíduos com alto teor em carbono e o seu estudo para a reação de hidroisomerização de *n*-alcanos de cadeia longa poderá levar à descoberta de bons catalisadores bifuncionais produzidos a partir de materiais sem qualquer valor económico. (casca de frutos, por exemplo coco, serradura...).

No caso dos *char* produzidos pelos resíduos referidos nesta tese, também seria importante estudar a influência da ativação destes, formando desta maneira um carvão ativado, na reação e comparar os valores obtidos pelos *char* com os dos carvões ativados.

Capítulo 5

5.1 Bibliografía

1. Jäger, H., Frohs, W., Collin, G., von Sturm, F., Vohler, O., Nutsch, G.; Carbon, 1. General. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; (2010).
2. University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, web information; Available from: "<http://www.caer.uky.edu/carbon/history/carbonhistory.shtml>" (Acedido a 24/9/2019).
3. Dąbrowski, A.; Adsorption—From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. (2001), 93(1-3):135-224.
4. Mestre, A., Carvalho, A.; Nanoporous Carbon Synthesis: An Old Story with Exciting New Chapters. Taher Ghrib, (2018), pp. 38-44.
5. Menéndez-Díaz, J., Martín-Gullón, I.; Types of carbon adsorbents and their production. In: Bandoz TJ, editor. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. New York: Elsevier; (2006). pp. 1-48.
6. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.; Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*. (2015), 87(9-10):1051-1069.
7. Reinoso, F., Sepúlveda, A.; Porous carbons in adsorption and catalysis. In: Nalwa HS, editor. *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*. San Diego: Academic Press; (2001). pp. 309-355.
8. Marsh, H., Reinoso, F.; *Activated Carbon*. Oxford: Elsevier; (2006), pp. 720-728.
9. Mestre, A., Freire, C., Pires, J., Carvalho, A., Pinto, M.; High performance microspherical activated carbons for methane storage and landfill gas or biogas upgrade. *Journal of Materials Chemistry A*. 2. (2014). pp. 15337-15344.
10. Tacke, T., Beul, I., Rehren, C., Panster, P., Buchold, H.; in M.E. Ford, Ed., *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, New York, (2001), p. 91.
11. Puskas, D.E. James, U.S. patent application 4421676 A, (1983), to Standard Oil Company.
12. Mestre, A., Tyszko, E., Andrade, M., Galhetas, M., Freire, C., Carvalho, A.; Sustainable activated carbons prepared from a sucrose-derived hydrochar: Remarkable adsorbents for pharmaceutical compounds. *RSC Adv*. 5. (2015). pp. 19696-19707.

13. Mestre, A., Hesse, F., Freire, C., Ania, C., Carvalho, A.; Chemically activated high grade nanoporous carbons from low density renewable biomass (*Agave sisalana*) for the removal of pharmaceuticals, *Journal of Colloid and Interface Science*, volume 536, (2019), pp. 681-693.
14. <http://www.ico.org/documents/cy2018-19/cmr-0919-e.pdf>, (Acedido a 5/10/2019).
15. Fan, L., Soccol, C. Shiitake Bag Cultivayion. Parte I Shiitake. Coffee Residues. Mushroom Grower's Handbook. *Mushworld All 2*, (2005), pp. 92-94.
16. Fan, L., Pandey, A., Soccol, C.; Production of *Flammulina velutipes* on coffee husk and coffee spent-ground. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, volume 44 (2001), pp.44.
17. Couto, R. M.; Fernandes, J.; Silva, M. D. R. G.; Simões, P. C.; Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds. *The Journal of Supercritical Fluids*, 59, (2009), pp. 159-166.
18. Franca, A., Oliveira, L., Ferreira, M.; Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination*, Volume 249, Issue 1, (2009), pp. 267-272.
19. Lamine, S., Ridha, C., Mahfoud, H., Mouad, C., Lotfi, B., Al-Dujaili, A.; Chemical Activation of an Activated Carbon Prepared from Coffee Residue, *Energy Procedia*, Volume 50, (2014), pp. 393-400.
20. Gil, L., Santos, J., Florêncio, M.I.; Identificação e caracterização de vários tipos de pó obtidos no processamento industrial da cortiça. *Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça 575*, (1986), pp. 255-261.
21. Fernandes, E.M., Correlo, V.M., Chagas, J.A.M., Mano, J.F., Reis, R.L.; Cork based composites using polyolefin's as matrix: morphology and mechanical performance. *Composites Science and Technology* 70 (16), (2010), pp. 2310-2318.
22. Gil, L.; Cork powder waste: an overview. *Biomass & Bioenergy* 13 (1-2), (1997), pp. 59-61.
23. Silva, S.P., Sabino, M.A., Fernandes, E.M., Correlo, V.M., Boesel, L.F., Reis, R.L.; Cork: properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews* 50 (6), (2005), pp. 345-365.
24. Method of preparing wood substitute. GB 1395105 Idemitsui Kosan Co Ltd, (1975).
25. Gil, L., Moiteiro, C.; *Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology*. 6th ed. Wiley-VCH; Verlag, Germany: (2003). Cork.
26. Mestre, A., Pires, R., Aroso, I., Fernandes, E., Pinto, M., Reis, R., Andrade, M., Pires, J., Silva, S., Carvalho, A.; Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal, *Chemical Engineering Journal*, 253, (2014), pp. 408-417.
27. E. Ruska, *Rev. Mod. Phys.* Vol.59 (3), (1987), pp. 627.

28. Isabel Cristina Ribeiro Dias Nogueira, Tese de Mestrado, FCUL, (2004).
29. Thommes, M. Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.; Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *Pure Appl. Chem.* **87**, (2015), pp. 1051–1069.
30. Gregg, S., Sing, K.; Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Ed., Academic Press, London, (1982).
31. Harkins, W., Jura, G.; *Chem. Phys.* **11**, (1943), pp. 431.
32. Ana Catarina Silva; Relatório de Estágio da Licenciatura em Química, FCUL, (2003).
33. Bandoz, T., Ania, C.; Surface chemistry of activated carbons and its characterization, in: T.J. Bandoz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, in the series *Interface Science and Technology*, vol. 7, Elsevier, New York, (2006), pp. 159.
34. Reinoso, F., Escibano, A.; Porous carbons in adsorption and catalysis, in *Handbook of surfaces and interfaces of material*, Volume 5, H.S. Nalwa Ed., Academic Press, San Diego, (2001), pp. 309.
35. Noh, J., Schwarz, J.; *Colloid Interface Sci.*, **130** (1), (1989), pp. 157.
36. Menendez, J., Phillips, J., Xia, B., Radovic, L.; *Langmuir*, **12**, (1996), pp. 4404.
37. Klerk, A. Fischer–Tropsch Process. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, (Ed.), (2013).
38. Courty, Ph., Chaumette, P., Raimbault, C.; *Oil & Gas Science and Technology* $\text{\textcircled{D}}$ Rev. IFP, Vol. 54 No. 3, (1999), pp. 357
39. Higman, C., Burgt, M., *Gasification (Second Edition)*, Gulf Professional Publishing, (2008). pp 1-9.
40. Kaneko, T., Derbyshire, F., Makino, E., Gray, D., Tamura, M.; Coal Liquefaction. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Ed.), (2001).
41. Dao, L., Arthur, D., Kamala, K.; All Hydroprocessing Route to High Quality Lubricant Base Oil Manufacture Using Chevron ISODEWAXING Technology, (2008).
42. Arvela, P., Kaka khel, T., Azkaar, M., Engblom, S., Murzin, D.; Catalytic Hydroisomerization of Long-Chain Hydrocarbons for the Production of Fuels. *Catalysts*. **8**. (2018), pp. 534.
43. Batalha, N., Pimnard, L., Bouchy, C., Guilolon, E., Guisnet, M.; n-Hexadecane hydroisomerization over Pt-HBEA catalysts. Quantification and effect of the intimacy between metal and protonic sites. *J. Catal.*, **307**, (2013), pp. 122–131.

44. Gomes, L., Rosas, D., Chistone, R., Zotin, F., Araujo, L., Zotin, J.; Hydroisomerization of n-hexadecane using Pt/alumina-Beta zeolite catalysts for producing renewable diesel with low pour point. *Fuel* (2017), 209, pp. 521–528.
45. Polzmann, G., Baladincz, J., Hanchok, J.; Investigation of producing modern base oils. *Hung. J. Ind. Chem.* (2008), 36, pp. 107–112.
46. Parmar, S., Pant, K., John, M., Kumar, K., Pai, S., Gupta, M., Newalkar, B.; Hydroisomerization of n-hexadecane over Brønsted acid site tailored Pt/ZSM-12. *J. Porous Mater.* (2014), 21, pp. 849–857.
47. Choudhary, J., Hayasaka, K., Thybaut, J., Narasimhan, C., Denayer, J., Martens, J., Marin, G.; Pt/H-ZSM-22 hydroisomerization catalysts optimization guided by Single-Event Microkinetic modeling. *J. Catal.* (2012), 290, pp. 165–176.
48. Arachibald, R., Greensfelder, B., Holzman, G., Rowe, D.; *Ind. Eng. Chem.* 52 (1960), pp. 745.
49. J.W. Gibson, G.M. Good, G. Holzman, *Ind. Eng. Chem.* 52 (2) (1960), pp. 113.
50. S.J. Miller, US Patent 4,689,138 (1987).
51. Wang, Y., Tao, Z., Wu, B., Xu, J., Huo, C., Li, K., Chen, H., Yang, Y., Li, Y.; Effect of metal precursors on the performance of Pt/ZSM-22 catalysts for n-hexadecane hydroisomerization. *J. Catal.* (2015), 322, pp. 1–13.
52. Lee, E., Yun, S., Park, Y.-K., Jeong, S.-Y., Han, J., Jeon, J.-K.; Selective hydroisomerization of n-dodecane over platinum supported on SAPO-11. *J. Ind. Eng. Chem.* (2014), 20, pp. 775–780.
53. Lv, G., Wang, C., Chi, K., Liu, H., Wang, P., Ma, H., Qu, W., Tian, Z.; Effects of Pt site distributions on the catalytic performance of Pt/SAPO-11 for n-dodecane hydroisomerization. *Catal. Today* (2018), 316, pp. 43–50.
54. Regalbuto, J.; *Catalyst Preparation: Science and Engineering.* (2007).
55. Taylor, R., Perry, R.; *Appl. Catal. A* 119 (1994) 121.
56. Hasha, D., Soddalriaga, L., Hataway, P., Cox, D.; Davis, M.; *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988), pp. 2127.
57. Carati, A., Flego, C., Calemma, V.; EP 6,35,556A1 (1994).
58. Zhang, S., Zhang, Y., Tierney, J., Weneder, I.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998), pp. 2208.
59. Lin, S., Ning, H., Wan-Fu, S., Wei-Min, L., Qun-Ji, X.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 141 (2002) pp. 517.

60. Fernandes, S., Andrade, M., Ania, C., Martins, A., Pires, J., Carvalho, A.; Pt/carbon materials as bi-functional catalysts for n-decane hydroisomerization, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 163, (2012), pp. 21-28.
61. Herrador, H., Miguel, J., Zbuzek, M., Černý, R., Jíša, P.; Current uses and trends in catalytic isomerization, alkylation and etherification processes to improve gasoline quality. *Open Chemistry*. 12. (2013), pp. 1.
62. Alvarez, F., Ribeiro, F.R., Perot, G., Thomazeau, C.; Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes. 7. Influence of the balance between acid and hydrogenating functions on the transformation of n-decane on PtHY catalysts. United States, *Journal of Catalysis*, 162 (2), art. No. 0275, (1996), pp. 179-189.
63. Martens, J., Jacobs, P.; "Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis" (J. B. Moffat, Ed.), Chap. 2, *Catalysis Series*. Van Nostrand Reinhold, New York, (1990).
64. Dhar, A., Vekariya, R., Bhadja, P.; n-Alkane isomerization by catalysis—a method of industrial importance: An overview, *Cogent Chemistry*, (2018).
65. Calemma, V., Peratello, S., Stroppa, F.; Giardino, R., Perego, C.; Hydrocracking and Hydroisomerization of Long-Chain n-Paraffins: Reactivity and Reaction Pathway for Base Oil Formation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 43, (2004), pp. 934.
66. Weitkamp, J., Ernst, S.; Factors Influencing the Selectivity of Hydrocracking in Zeolites. In *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves*; Barthomeuf, D., Derouane, E. G., Hořálderch, W., Eds.; Plenum Press: New York, (1990), pp. 343.
67. Corma, A.; Martinez, A.; *RCatalv Sciences Engineering*, 35, (1993), pp. 483–570.
68. Graeme, Scott; Jay Ross; Advanced solutions for paraffin isomerization. *Proceedings of the NPRA Annual Meeting*, San Antonio, TX, March. (2004).
69. Naqvi, S., Bibi, A., Naqvi, M.; *Appl Petrochem Res* (2018) 8: pp. 131.
70. Ducreux, O., Jolimaitre, E.; Process combining hydroisomerisation and separation using a zeolitic adsorbent with a mixed structure for the production of high octane number gasolines, *Patent* 6, 809, (2004), 228.
71. Barros, S., Senra, J., Lachter, E., Malta, L.; Metal-catalyzed cross-coupling reactions with supported nanoparticles: Recent developments and future directions, *Catalysis Reviews*, 58:4, (2016), pp. 439-496.
72. Gheit, A., Ghoneim, S.; *Catalysis in the Petroleum Naphtha Catalytic Reforming Process*. *Recent Patents on Chemical Engineering*. 1, (2010), pp. 113-125.
73. Maria, J., Juan, P., Fernando, D., Paula, S., Jose, L.; *Industrial Engineering Chemical Researcher*, 44, (2005), pp. 9050–9058.

74. Murphree, E.; *Progress Petroleum Technological. ACS*, Volume 5, Chapter 6, (1951), pp. 58–59.
75. Diaz, G., Mare, G.; *Journal Catal*, 82, (1983), pp. 13 –25.
76. Zhang, M., Chen, Y., Zhang, Q., Tsang, C.-W., Liang, C.; Shape selectivity in hydroisomerization of hexadecane over Pt supported on 10-ring zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, and ZSM-48. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, (2016), pp. 6069–6078.
77. Chen, Y., Li, C., Chen, X., Liu, Y., Liang, C.; Synthesis of ZSM-23 zeolite with dual structure directing agentes for hydroisomerization of n-hexadecane. *Microporous Mesoporous Mater.* 268, (2018), pp. 216–224.
78. Tian, S., Chen, J.; Hydroisomerization of n-dodecane on a new kind of bifunctional catalyst: Nickel phosphide supported on SAPO-11 molecular sieve. *Fuel Process. Technol.* 122, (2014), pp. 120–128.
79. Lynch, T.; *Process chemistry of lubricant base stocks.* (2007).
80. Wilson, M., Eiden, K., Mueller, T., Case, S., Kraft, G.; “Commercialization of Isodewaxing—A New Technology for Dewaxing to Manufacture High-Quality Lube Basestocks,” Paper FL-94-112, presented at the National Fuels and Lubricants meeting, National Petroleum Refiners Association, Houston, Texas, November 30, (1994).
81. Krishna, K., Rainis, A., Marcantonio, P., Mayer, J., Biscardi, J., Zones, S.; “Next Generation Isodewaxing® and Hydrofinishing Technology for Production of High Quality Base Oils,” Paper LW-02-128, presented at the Lubricants and Waxes meeting, National Petroleum Refiners Association, Houston, Texas, November 14–15, (2002).
82. Baker, C., McGuinness, M.; “Mobil Lube Dewaxing Technologies,” Paper AM-95-56, presented at the annual meeting of the National Petroleum Refiners Association, San Francisco, March 19–21, (1995).
83. Genetti, W., Gorshteyn, A., Ravello, A., Hilbert, T., Gallagher, J., Baker, C., Tabak, S., Cody, I.; “Process Options for High Quality Base Stocks,” presented at the 3rd Russian Refining Technical Conference, Moscow, Russia, September 25–26, (2003).
84. Ania, C.; *Adsorption Science & Technology*, Vol.2, N° 4, (2004).
85. http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/fillers/aluminium-oxide/ (Acedido a 17/10/2019).
86. Horn, A., Sully, K.; ATR-IR spectroscopic studies of the formation of sulfuric acid and sulfuric acid monohydrate films. *Physical Chemistry Chemical Physics - PHYS CHEM CHEM PHYS.* 1. (1999), pp. 3801-3806.

87. Achaw, O.; A Study of the Porosity of Activated Carbons Using the Scanning Electron Microscope. In Scanning Electron Microscopy, 1st ed.; Kazmiruk, V., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, (2012), pp. 473–490.

88. Ângela Maria Pereira Martins Nunes, Tese Doutorado, IST, (2007).

5.2 Anexos

De seguida irá ser apresentado um esquema que descreve os vários constituintes das unidades de catálise:

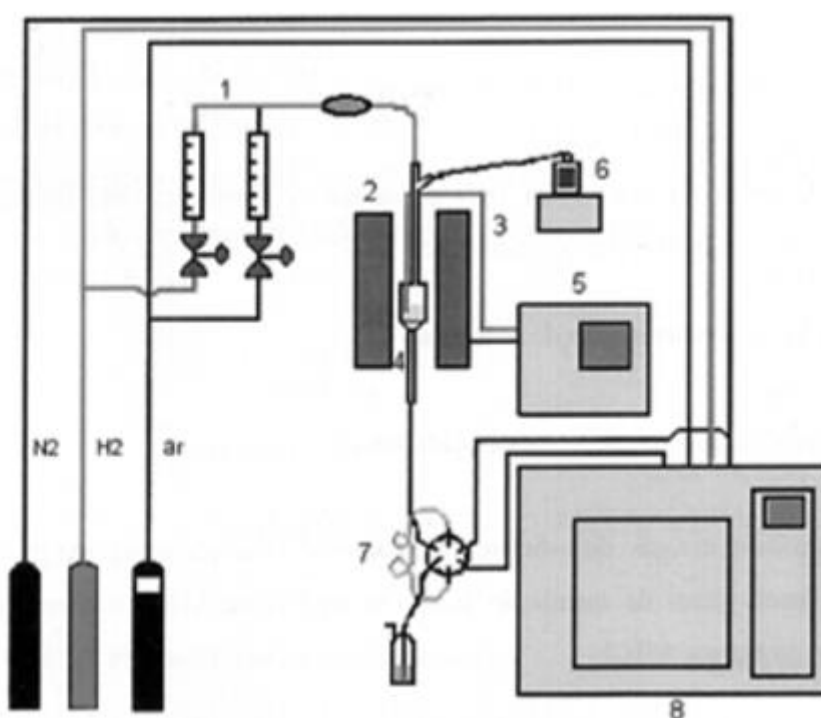


Figura 46 - Esquema de uma unidade de catálise, retirado da referência 88

1: Debitómetro; 2: Forno tubular; 3: Termopar; 4: Reator de leito fixo; 5: Sistema de controlador (programador); 6: Sistema doseador de reagente; 7: Válvula de recolha de efluentes; 8: Cromatógrafo;

5.2.1 Secção de introdução dos reagentes

Esta zona na unidade de catálise é constituída pelo debitómetro e pelo sistema doseador de reagente.

Ao debitómetro estão ligadas três linhas de gases, estando estas ligadas por sua vez às botijas de ar reconstituído, nitrogénio e hidrogénio, sendo possível alterar o tipo de atmosfera presente no ato da reação ou de qualquer outro tipo de tratamento. É através do debitómetro que

é possível ajustar o caudal de gás que se pretende tanto para os pré-tratamentos como para a reação.

No caso do sistema doseador de reagente, este é suportado por um sistema de injeção (Dosimat da Metrohm) em que o reagente líquido foi mantido e posteriormente usado na reação, sendo que o caudal de reagente, neste caso *n*-decano era controlado através deste sistema.

5.2.2 Secção da reação

Nesta secção temos como constituintes o forno tubular, o reator de leito fixo e o sistema de controlador.

O reator de vidro tem na sua constituição uma placa porosa G4, tendo esta a função de suportar o catalisador. Este reator de leito fixo é colocado no interior do forno, sendo que este é controlado com um programador (SHIMADEN FP21), com o programador é possível implementar os perfis de temperatura necessários para qualquer reação pretendida. O reator detém de um fosso termométrico, no qual é introduzido um termopar do tipo K, este tem como função verificar a temperatura ao qual o catalisador se encontra.

Para assegurar que a temperatura do reator era mantida e para evitar fugas de calor eram colocados isoladores, neste caso era utilizada lã de rocha coberta por folhas de alumínio.

5.2.3 Secção de análise

Na seguinte zona da unidade de catálise, a secção de análise os constituintes eram a válvula de recolha de efluentes e o cromatógrafo.

Após a reação, todo o tipo de efluentes eram transportados, com assistência de um gás de arraste para a zona final da unidade de catálise, o cromatógrafo gasoso, este estava equipado com um detetor de ionização de chama e uma coluna capilar adequada à reação de hidroisomerização, sendo esta a reação em estudo.

Ligado ao cromatógrafo estava um computador que continha um *software* adequado a receber o sinal vindo do mesmo, o que possibilitava a visualização do cromatograma em tempo real.

5.2.4 Imagem do espectro IV da alumina

De seguida está apresentada a representação do espectro IV da alumina, na região de 4000-500 cm^{-1} .

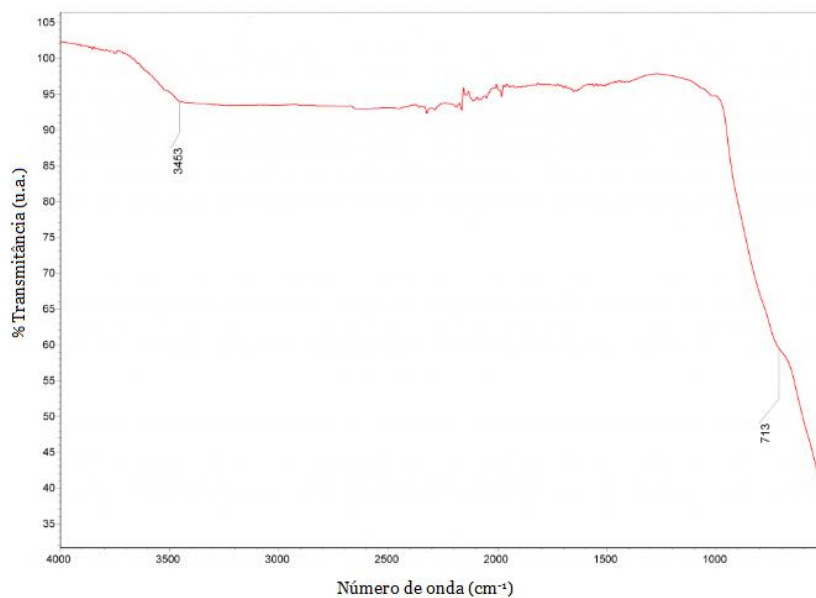


Figura 47 - Espectro IV da alumina na região 4000-500 cm^{-1} , adaptado da referência 85

5.2.5 Imagens do moinho de bolas e vaso



Figura 49 - Moinho de bolas

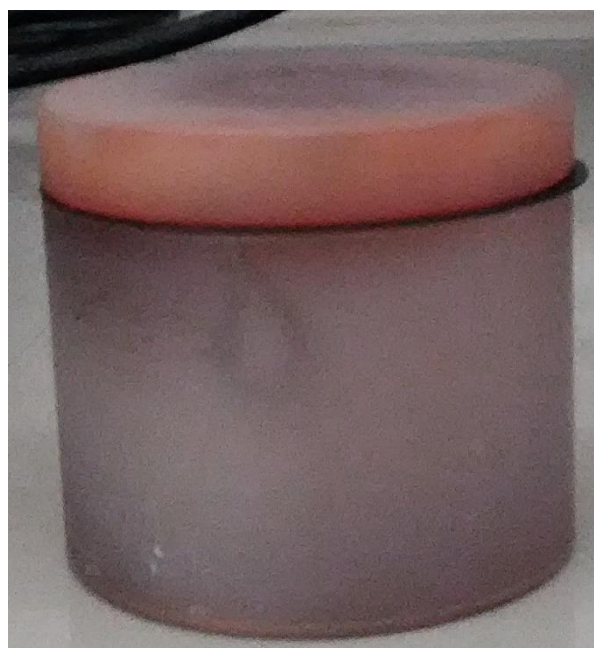


Figura 48 - Vaso de ágata

Ácido nítrico, H₂NO₃ (PanReac 65% (p/p))

Platina-alumina, Pt/Al₂O₃ (Sigma-Aldrich, 1% massa)

Cloreto de tetraaminoplatina (II) hidratado, [Pt(NH₃)₄]Cl₂·H₂O (Sigma-Aldrich 98%);

Cloreto de sódio, NaCl (Merck 99,6%);

Hidrogenoftalato de potássio, C₈H₅KO₄ (Merck 99,8%).

N-decano, C₁₀H₂₂ (Merck).

5.2.9 Cálculos para a introdução da platina por impregnação

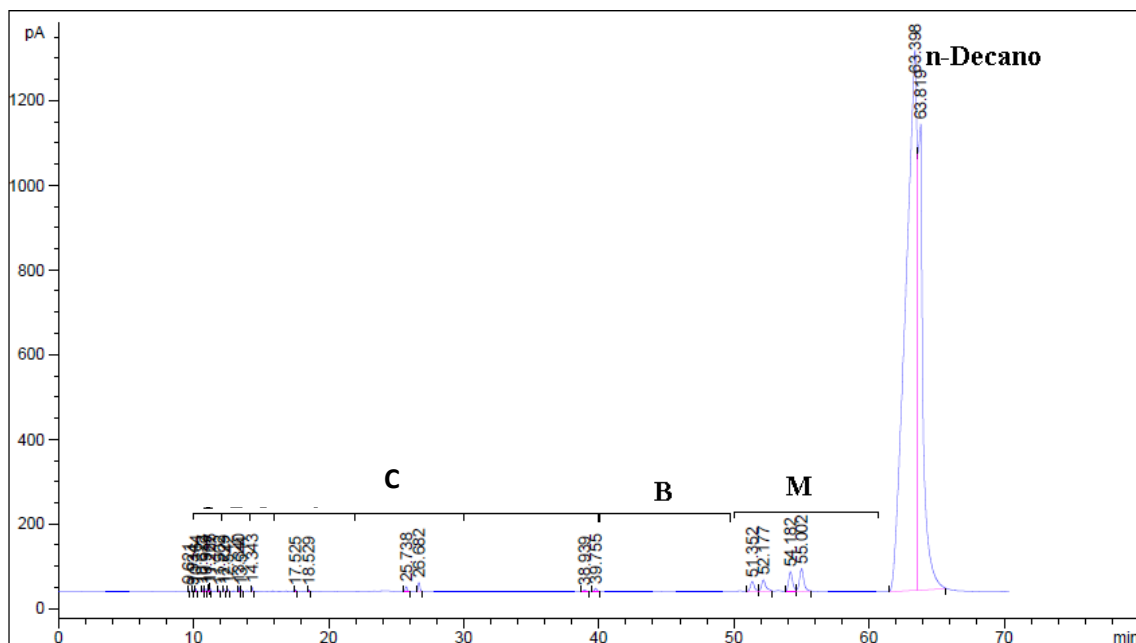
A massa necessária para introduzir 1% de platina em 0,6g de material, de [Pt(NH₃)₄]Cl₂·H₂O foi determinada utilizando o seguinte cálculo:

$$\begin{array}{r} \text{g/mol (platina)} \quad \text{g/mol (complexo)} \\ 195,08 \text{-----} 334,12 \\ 0,6 \times 0,01 \text{-----} X \\ X = 0,010\text{g} \end{array}$$


Tendo em consideração os cálculos em cima representados eram introduzidos 0,010g de [Pt(NH₃)₄]Cl₂·H₂O a 0,6g de material, neste caso *char* ou carvão ativado.

5.2.10 Reação de hidroisomerização do *n*-decano

Através da observação de um cromatograma tipo desta reação foi possível identificar os produtos obtidos por famílias, *cracking*, bi-ramificados e mono-ramificados. Os produtos pesados eram identificados por picos posteriores ao pico do *n*-decano.



5.2.12 Fichas técnicas dos carvões ativados comerciais



CCP 900

CARBÓN ACTIVADO PARA POTABILIZACIÓN DE AGUA

Los carbonos activados CCP 900 son productos de una muy alta capacidad para retener contaminantes de diversos fluidos. Fabricados a partir de cáscara de coco se caracterizan por contener una gran proporción de microporos con el diámetro más adecuado para la eliminación de moléculas pequeñas.

Los carbonos activados CCP 900 obtienen excelentes resultados en la retención de contaminantes orgánicos, como pesticidas, fenoles, detergentes, aceites disueltos y compuestos cancerígenos.

Por sus características estos carbonos son altamente eficaces en la eliminación de sabor y olor del agua.

El carbón activado CCP 900 cumple con la norma EN 12903 su uso en tratamiento de agua potable.

ESPECIFICACIONES	VALOR TÍPICO	UNIDADES	MÉTODO
Número de Yodo	900 min.	mg/gr	ASTM 4607
Radio medio de poro	7,8	Amstrongs	Adsorción de N2
Contenido de cenizas	7 max.	%	ASTM 2866
pH	9-11		CEFIC
Humedad al envasar	8 max.	%	ASTM 2867
Solubles en agua	2 max.	%	CEFIC
Tamaño de partícula (% en peso) < malla 325	aprox.80		

Última revisión: Agosto 2007

*Forma de suministro: camión sistema, big-bags ó sacos de 20 Kg.
Número de Registro Sanitario de Industrias: 31. 01643/B
Cumple con la norma EN-12903 para su aplicación en agua potable*

ChiemiVall, s.l. Avda. Can Bordoll, 71, Pol. Ind. Can Roqueta 08202 Sabadell (Barcelona)
Tel.-93 715 67 29 Fax.-93 725 13 70 // 91 618 84 07 E-Mail: contacto@carbonactivo.com
www.carbonactivo.com

C.I.F. B-60892247 Registro Mercantil de Barcelona, Tomo 28697, Folio 43, Hoja B-141281 Inscripción 1ª

Figura 52 - Ficha técnica do carvão ativado CP

Norit Electronic Version
Datasheet

Norit SAE SUPER

Norit SAE SUPER is a powdered activated carbon, especially developed for wastewater treatment. Due to the abundant presence of both micro- and mesopores, Norit SAE SUPER is a strong multi-purpose grade, being able to adsorb both low and high molecular weight organics (colour bodies, COD, organic micropollutants).
 For drinking water treatment and food applications other Norit grades are recommended.

SPECIFICATIONS

Iodine number	min. 1000	-
Molasses number (EUR)	max. 250	-
Moisture (as packed)	max. 6	mass-%

GENERAL CHARACTERISTICS

Iodine number	1050	-
Methylene blue adsorption	24	g/100 g
Total surface area (B.E.T.)	1150	m ² /g
Apparent density (tamped)	425	kg/m ³
Particle size > 150 µm	3	mass-%
Particle size D ₅₀	15	µm
pH	alkaline	-

Water

Document No
SAES

Product / App
Powdered activat

Version
4 February 2009

Norit Nederland
 Nijverheidsweg-9
 3812 PM, Amersf
 P.O. Box 105
 3800 AC, Amersf
 The Netherlands
 T: +31 33 46 48 91
 F: +31 33 46 17 42
 E: sales@norit.com
 www.norit.com

Norit Activated Carbon
 leading in purification

FM 2661

Figura 53 - Ficha técnica do carvão ativado comercial NS