

# Preparação de Catalisadores Heterogéneos para a Produção de Biodiesel

Helena Sofia Ribeiro de Sousa

Novembro de 2009

Orientador: Maria Madalena Freitas

# **Preparação de Catalisadores Heterogéneos para a Produção de Biodiesel**

**HELENA SOFIA RIBEIRO DE SOUSA**

**Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do título de Mestre pelo Curso de  
Engenharia Química, Ramo Optimização  
Energética na Indústria Química**

Orientadora  
Maria Madalena Freitas

Porto, 17 de Novembro de 2009

## Agradecimentos

À minha orientadora Doutora Madalena Freitas pela orientação, apoio e compreensão no decorrer da Tese de Mestrado.

Às Engenheiras do Laboratório de Tecnologia Dr.<sup>a</sup> Lídia Vasconcelos pelo apoio e compreensão na realização dos ensaios experimentais.

À Eng.<sup>a</sup> Teresa Pimenta pela ajuda preciosa na resolução de algumas questões inesperadas.

À Eng.<sup>a</sup> Nídia Caetano pelas sugestões e justificações para ensaios menos acertados.

Ao Laboratório de Catálise e Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto pelo auxílio na realização de ensaios de TPD,  $S_{\text{BET}}$  e TG.

Aos meus pais, Eva Ribeiro e Álvaro de Sousa, pela compreensão e paciência devido à minha ausência.

Ao meu namorado e colega, Eng.<sup>o</sup> Paulo Ferreira, que me apoiou e esteve sempre ao meu lado no decorrer deste trabalho.

A todos o meu sincero agradecimento.

## Resumo

A produção de biodiesel como combustível para motores diesel, aumentou fortemente nos últimos anos e espera-se que cresça mais e mais num futuro próximo. O aumento do consumo de biodiesel exige processos de produção otimizados que permitam grandes capacidades de produção, operações simplificadas, rendimentos altos, bem como a utilização de matérias-primas mais económicas. Por isso, o desenvolvimento de processos de produção de baixo custo exige a especificação de catalisadores heterogéneos eficientes na promoção da reacção de transesterificação, permitindo a imediata separação da glicerina pura, não necessitando de uma purificação dispendiosa deste subproduto.

Os xerogéis de carbono surgem então como materiais promissores para aplicação como catalisadores heterogéneos para a produção de biodiesel, devido às suas excelentes propriedades ao nível da sua textura e superfície química.

Neste trabalho o principal objectivo foi a preparação de um xerogel de carbono, com o intuito de posteriormente ser aplicado na produção de biodiesel por catálise heterogénea.

Amostras de xerogel de carbono foram preparadas pelo método sol-gel e oxidadas em fase líquida sendo posteriormente caracterizados os seus grupos funcionais e a sua área específica. Os resultados obtidos mostram que é possível obter um xerogel de carbono com área superficial alta, tendo sido atingido um valor máximo para a amostra número dois (803 m<sup>2</sup>/g).

Os resultados atingidos ao nível da preparação do catalisador permitem concluir que as condições de operação influenciam a estrutura final do xerogel de carbono.

Quanto à caracterização da química superficial do xerogel, foi possível verificar que a diferença do número de acidez entre as amostras oxidadas e não oxidadas do mesmo lote é alta, o que permite afirmar que a oxidação do material de carbono incrementa a concentração de grupos oxigénio à superfície do xerogel. O valor máximo para o número de acidez foi obtido com a amostra número três (Amostra oxidada - 916 µmol/g, Amostra não oxidada - 207 µmol/g).

Apesar de terem sido realizados ensaios para a produção de biodiesel os resultados obtidos foram nulos. A escolha das condições de reacção para a catálise heterogénea com este tipo de material poderá não ter sido a mais indicada, assim como a quantidade e o tipo de grupos funcionais introduzidos no catalisador não terem acidez suficiente para permitir uma catálise efectiva.

**Palavras-Chave:** Xerogel de Carbono, Catalisadores Heterogéneos, Biodiesel

## Abstract

The production of biodiesel to be used as a fuel in diesel engines greatly increased in recent years and is expected to grow more and more in the near future. Increasing biodiesel consumption requires optimized production processes, allowing high production capacities, simplified operations, high yields and the use of more economic raw materials. Therefore, the development of processes of low-cost biodiesel production requires the specification of efficient heterogeneous catalysts for the transesterification reaction, allowing an easier separation of pure glycerol and therefore not requiring expensive purification of this by-product.

Carbon xerogels can be promising materials for application as heterogeneous catalysts for biodiesel production due to its excellent properties in terms of texture and surface chemistry.

The main objective in this work was the preparation of a carbon xerogel, in order to be applied in biodiesel production by heterogeneous catalysis.

Xerogel samples were prepared by the sol-gel method and oxidized in liquid phase with nitric acid, and subsequently their functional groups and specific area were characterized. The obtained results show that is possible to obtain a high surface xerogel carbon and the maximum value for the surface area was obtained with the sample number two (803 m<sup>2</sup>/g).

The obtained results on the catalyst preparation permit to conclude that operation conditions influence the final structure of carbon xerogel.

By the xerogel surface chemistry characterization it was possible to observe that the difference in acidity between the oxidized and non oxidized samples is high, which allows to say that carbon material oxidation increases the oxygen groups concentration on xerogel surface. The maximum value for the acidity number was obtained with the sample number three (oxidized sample – 916 μmol/g , non oxidized sample – 207 μmol/g).

Despite being made some experiments in order to produce biodiesel, these results were null. The reaction conditions chosen to the heterogeneous catalysis with this kind of material may not have been the best, as well as the quantity of functional groups introduced in the catalyst, which did not allowed an effective catalysis due to its lack of acidity.

**Keywords:** Biodiesel, Heterogeneous Catalysts, Carbon Xerogels

## Índice

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Biodiesel.....</b>	<b>2</b>
2.1	O Biodiesel em Portugal.....	2
2.2	Produção de Biodiesel.....	2
2.3	Variáveis que afectam a reacção de transesterificação.....	3
<b>3</b>	<b>Catálise .....</b>	<b>4</b>
3.1	Catálise Homogénea .....	4
3.2	Catálise Heterogénea.....	4
3.2.1	Catalisadores Heterogéneos de Lewis e Brönsted .....	5
3.2.2	Catalisadores Heterogéneos Básicos .....	5
3.2.3	Catalisadores Heterogéneos Ácidos .....	7
3.2.4	Outros Estudos.....	8
<b>4</b>	<b>Caracterização Físico-Química dos Catalisadores Heterogéneos.....</b>	<b>11</b>
4.1	Isotérmicas de Adsorção.....	12
4.2	Isotérmica de Brunauer – Emmett - Teller (B.E.T.).....	14
4.3	Determinação da área superficial específica .....	15
4.4	Química superficial de materiais de carbono .....	16
<b>5</b>	<b>Xerogel de Carbono .....</b>	<b>18</b>
5.1	Preparação .....	18
5.2	Pirólise ou Carbonização do xerogel.....	22
5.3	Influência de vários factores na estrutura do xerogel .....	22
<b>6</b>	<b>Parte Experimental .....</b>	<b>25</b>
6.1	Preparação do xerogel de carbono .....	25
6.2	Oxidação do xerogel de carbono.....	26
6.3	Caracterização dos grupos funcionais oxigénio.....	26
6.4	Determinação da área superficial específica do xerogel de carbono .....	27
6.5	Análise termogravimétrica (TG) e Calorimetria diferencial de varrimento (DSC) .....	27
6.6	Produção de biodiesel por catálise heterogénea .....	28
<b>7</b>	<b>Resultados e Discussão .....</b>	<b>29</b>
7.1	Preparação do xerogel de carbono .....	29
7.2	Caracterização do xerogel de carbono .....	33
7.2.1	Caracterização textural.....	33
7.2.2	Caracterização da química superficial.....	37
7.3	Testes catalíticos de produção de biodiesel .....	42
<b>8</b>	<b>Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro.....</b>	<b>43</b>
<b>9</b>	<b>Bibliografia.....</b>	<b>45</b>
<b>10</b>	<b>Anexos.....</b>	<b>47</b>
	Anexo I - Procedimento experimental para determinação do Número de Iodo .....	47
	Anexo II - Resumo dos rendimentos da pirólise para os diferentes lotes.....	48
	Anexo III – Exemplo de cálculo para o rendimento da pirólise .....	48
	Anexo IV - Resumo da determinação dos grupos funcionais oxigénio do xerogel de carbono pelo método da Neutralização Selectiva de Boehm .....	49

Anexo V - Resumo dos Índices de lodo para os diferentes lotes .....	57
Anexo VI - Exemplo de cálculo para a determinação das áreas superficiais específicas dos lotes de xerogel de carbono .....	58
Anexo VII - Exemplo de cálculo para a determinação dos grupos funcionais oxigénio do xerogel de carbono .....	60
Anexo VIII - Exemplo de cálculo para a determinação da área superficial específica através do Índice de lodo do xerogel de carbono .....	61

## Índice de Figuras

Figura 2.1 – Reacção de transesterificação .....	3
Figura 4.1 – Tipos de Isotérmicas de Adsorção. <sup>[14]</sup> .....	12
Figura 4.2 - Grupos superficiais de materiais de carbono e a sua decomposição por TPD. <sup>[14]</sup> .....	17
Figura 5.1 - Mecanismo de polimerização de resorcinol e formaldeído. <sup>[18]</sup> .....	20
Figura 5.2 – Modelo do progresso da gelação com (a) – Razões elevadas de catalisador/água; (b) – Razões baixas de catalisador/água. <sup>[19]</sup> .....	21
Figura 7.1 – Rendimento da pirólise dos sete lotes produzidos. ....	30
Figura 7.2 – Análise TG/DSC da amostra do Lote 4 ( $T_{in}=50^{\circ}C$ )=15,410mg). ....	31
Figura 7.3 - Análise TG/DSC da amostra do Lote 5 ( $T_{in}=50^{\circ}C$ )=14,794mg). ....	31
Figura 7.4 – Quantidade de N <sub>2</sub> adsorvida a 77 K (cm <sup>3</sup> PTN/g).....	33
Figura 7.5 – Quantidade de N <sub>2</sub> adsorvida a 77 K (cm <sup>3</sup> PTN/g).....	33
Figura 7.6 – Quantidade de N <sub>2</sub> adsorvida a 77 K (cm <sup>3</sup> PTN/g).....	34
Figura 7.7 – Análise por TPD do 3º Lote Oxidado durante 6 horas.....	39
Figura 7.8 – Análise por TPD do Lote Mistura Não Oxidado. ....	40
Figura 7.9 – Análise por TPD do Lote Mistura Oxidado durante 6 horas. ....	40
Figura 7.10 – Análise por TPD do Lote Mistura Oxidado durante 12 horas. ....	41
Figura 10.1 – Relação que permite determinar a área específica para o lote 1.....	59

## Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Rendimento em FAME usando CaO como catalisador com um tempo de reacção de 15min. <sup>[6]</sup> .....	6
Tabela 6.1 – Condições experimentais usadas na reacção para produção de biodiesel.....	28
Tabela 7.1 – Valores de pH dos diferentes lotes na reacção de adição.....	29
Tabela 7.2 – Área específica dos diferentes lotes de xerogel de carbono preparados.....	35
Tabela 7.3 – Nº de Acidez dos diferentes lotes de xerogel de carbono. ....	37
Tabela 7.4 – Basicidade do lote mistura de xerogel de carbono. ....	38
Tabela 10.1 – Rendimento da pirólise para os lotes produzidos. ....	48
Tabela 10.2- Concentração de NaOH e HCl utilizada nos ensaios de acidez.....	49
Tabela 10.3 - Acidez do xerogel de carbono do lote 1.....	50
Tabela 10.4 - Acidez do xerogel de carbono do lote 2.....	51
Tabela 10.5 - Acidez do xerogel de carbono do lote 3.....	52
Tabela 10.6 – Acidez do xerogel de carbono do lote mistura. ....	53
Tabela 10.7- Concentração de NaOH e HCl utilizada nos ensaios de acidez.....	54
Tabela 10.8 – Basicidade do xerogel de carbono do lote Mistura. ....	55
Tabela 10.9 – Resumo do Índice de lodo para os diferentes ensaios realizados. ....	57
Tabela 10.10 – Valores de pressão relativa e quantidade adsorvida de gás para o lote 1. ....	58
Tabela 10.11 – Dados necessários para o cálculo da área específica do lote 1.....	58
Tabela 10.12 – Acidez da amostra de xerogel de carbono do matraz 1 do lote mistura oxidado 6h... 60	60
Tabela 10.13 – Factor de Correção para o cálculo do Índice de lodo. ....	63

## Lista de Abreviaturas

Símbolo	Significado	Unidade
$\alpha$	Declive da recta para determinação da área específica do sólido	--
$\epsilon$	Porosidade	%
$\rho^L$	Densidade do adsorvido no estado líquido	--
$\theta$	Quantidade de gás adsorvida à pressão relativa	$p/p_0$
$a_m$	Área ocupada por uma molécula de adsorvido	$m^2$
<b>B.E.T.</b>	Brunauer-Emmett-Teller	--
<b>c</b>	Constante relacionada com os calores de adsorção e de liquefacção do gás	--
$E_L$	Entalpia de adsorção das camadas subsequentes	$\text{kJ/kg}$
$E_1$	Entalpia de adsorção da monocamada	$\text{kJ/kg}$
<b>FAME</b>	Ésteres metílicos de ácidos gordos	--
<b>i</b>	Ordenada na origem para determinação da área específica do sólido	--
<b>M</b>	Massa molar	$\text{g/mol}$
<b>%(m/m)</b>	% em massa	$\text{g/g}$
<b>N</b>	Número de Avogadro	$\text{mol}^{-1}$
$n^a$	Quantidade de gás adsorvida a dada pressão	$\text{mol/g}$
$n^a_m$	Quantidade de gás adsorvido na monocamada	$\text{mol/g}$
<b>p</b>	Pressão	$\text{bar}$
$p_0$	Pressão de saturação da substância adsorvida	$\text{bar}$
<b>R</b>	Constante dos gases perfeitos	$\text{J}/(\text{molK})$
<b>S</b>	Área específica do sólido	$\text{m}^2/\text{g}$
<b>T</b>	Temperatura	$\text{K}$
<b>TPD</b>	Dessorção a Temperatura Programada	--
<b>TPD-MS</b>	Dessorção a Temperatura Programada combinada com Espectrometria de Massa	--
$v^a$	Volume de gás adsorvido a dada pressão	$\text{cm}^3/\text{g}$
$V_p$	Volume específico de poros	$\text{cm}^3/\text{g}$

## 1 Introdução

A utilização de energias renováveis apresenta um conjunto importante de vantagens de natureza tão diversa como a redução da emissão de gases com efeito de estufa, o aumento da diversidade de oferta de energia, a produção de energia sustentável a longo prazo, a criação de oportunidades de emprego, o desenvolvimento económico local e a diminuição das importações de combustíveis convencionais.

Estas vantagens levam a que por todo o mundo, e em particular na União Europeia, se assista a uma dinâmica de expansão das energias renováveis, nomeadamente no que se refere à produção de biocombustíveis.

Biodiesel é o nome de um combustível natural, derivado de óleos vegetais, como girassol, mamona, soja, babaçu e demais oleaginosas, ou de gorduras animais.

É o biocombustível mais utilizado como complemento aos combustíveis fósseis, devido ao seu bom desempenho energético e funcional, mas também ambiental. No entanto, o seu custo de produção não é ainda competitivo com o gasóleo sem que existam benefícios e incentivos fiscais. Neste contexto, assume particular interesse a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias alternativas aos processos de produção convencionais, que conduzam à diminuição do custo final do biodiesel, tornando mais apelativa a sua produção.

Face a esta conjuntura, os materiais de carbono, devido às suas excelentes propriedades, boa estabilidade térmica e química e boas propriedades mecânicas, são materiais promissores para aplicação como catalisadores para a produção de biodiesel.

Neste trabalho, os xerogéis de carbono, que podem ser preparados com texturas específicas e quimicamente modificados de forma a introduzir na sua superfície grupos funcionais oxigénio, que lhe conferem propriedades ácidas ou básicas, são posteriormente testados como catalisadores na reacção de transesterificação de triglicérides.

## 2 Biodiesel

### 2.1 O Biodiesel em Portugal

Portugal é totalmente dependente da importação de petróleo para satisfazer as suas necessidades energéticas. <sup>[1]</sup> Actualmente, as duas maiores produtoras nacionais de biocombustíveis são a Iberol e a Torrejana, empresas com capacidades instaladas de 200.000 toneladas, mas há diversos novos projectos em fase de planeamento, pois pretende-se aumentar a capacidade para cerca de 700.000 toneladas/ano em 2010. <sup>[1]</sup>

Mas “nem tudo são rosas” no que respeita aos biocombustíveis. A sua produção é severamente criticada por vários sectores, devido ao facto de produtos agrícolas servirem como matérias-primas para combustíveis, numa altura em que se enfrenta, também, uma gravíssima crise alimentar, assistindo-se ainda, a uma subida vertiginosa dos preços dos alimentos, principalmente dos cereais. <sup>[1]</sup>

De qualquer forma, vontade de investir neste sector parece não faltar. Sendo uma boa opção em termos energéticos e ambientais, a produção de biodiesel pode até servir, quem sabe, para criar novas oportunidades de mercado para o sector agrícola. <sup>[1]</sup>

### 2.2 Produção de Biodiesel

O biodiesel é fabricado através de um processo químico chamado transesterificação onde são gerados dois produtos, ésteres (o nome químico do biodiesel) e glicerina (produto valorizado no mercado de sabões). <sup>[2]</sup>

O processo de produção de biodiesel inicia-se com a preparação da matéria-prima, constituída por óleos vegetais puros, óleos residuais (óleos de fritura) e gorduras animais, produtos basicamente constituídos por triglicérides, ésteres de glicerina e ácidos gordos. <sup>[2]</sup>

A reacção de transesterificação é a etapa da conversão, propriamente dita, do óleo ou gordura na presença de catalisador (químico ou bioquímico) em ésteres, que constitui o biodiesel. <sup>[2]</sup>

Para a obtenção de biodiesel, a reacção de transesterificação de óleos vegetais com álcoois primários (etanol ou metanol) pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio alcalino:

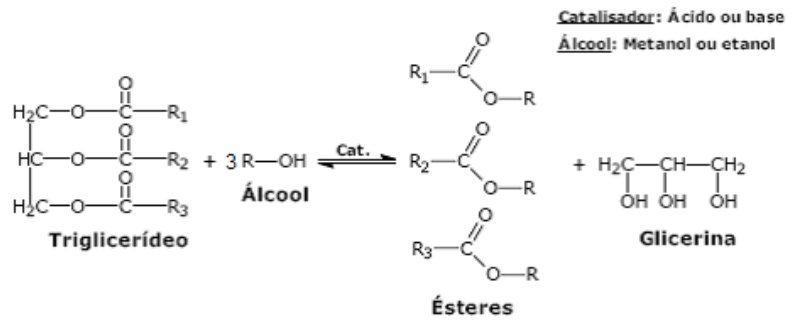


Figura 2.1 – Reacção de transesterificação.

Posteriormente é realizada a separação de duas fases distintas (glicerina e mistura de ésteres metílicos ou etílicos) que pode ser feita em dois passos. Primeiro separa-se a glicerina via decantação ou centrifugação. Seguidamente eliminam-se os sabões, restos de catalisador e de metanol/etanol por um processo de lavagem com água e borbulhação ou utilização de silicato de magnésio, requerendo esta última, uma etapa de filtração. <sup>[2]</sup>

Os ésteres deverão ser lavados por centrifugação e desumidificados posteriormente, resultando finalmente o biodiesel, o qual deverá ter as suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel. <sup>[2]</sup>

### 2.3 Variáveis que afectam a reacção de transesterificação

Entre as variáveis mais importantes que afectam a reacção de transesterificação destacam-se as seguintes:

- **Acidez e humidade** - É necessário ter um valor de ácidos gordos livres inferior a 3% e um grau de humidade também baixo de forma a maximizar a conversão em biodiesel. <sup>[3]</sup>
- **Razão molar álcool/óleo e tipo de álcool** - A transesterificação é uma reacção de equilíbrio que necessita de um excesso de álcool para conduzir a reacção no sentido directo. Contudo, uma razão molar de álcool muito alta afecta a separação de glicerina devido ao incremento de solubilidade. <sup>[3]</sup>
- **Efeito da temperatura** - A transesterificação pode dar-se a diferentes temperaturas, dependendo do tipo de óleo. Temperaturas elevadas permitem rendimentos superiores em menores tempos.
- **Efeito da agitação** - É imprescindível a homogeneização da mistura álcool/óleo vegetal para que a transesterificação se dê de forma eficiente. <sup>[4]</sup> No entanto, após a homogeneização do sistema, a agitação vigorosa pode causar a dispersão de gotículas de glicerina no meio reaccional, dificultando a separação.

### 3 Catálise

Os catalisadores utilizados para a transesterificação dos triglicerídeos podem classificar-se em homogéneos ou heterogéneos, sendo os homogéneos alcalinos e em particular os hidróxidos os mais utilizados.

#### 3.1 Catálise Homogénea

Os catalisadores mais utilizados na fase homogénea são os catalisadores alcalinos, devido à maior velocidade que conferem à reacção e maiores rendimentos, não exigindo elevadas pressões, temperaturas (25°C a 70°C aproximadamente) e razões molares óleo:álcool. <sup>[5]</sup> Os catalisadores alcalinos mais utilizados são os hidróxidos de sódio e de potássio.

Nos processos de catálise ácida, a transesterificação é catalisada por um ácido, preferencialmente o ácido sulfónico ou sulfúrico. O rendimento obtido é muito elevado, mas a reacção é lenta, sendo necessárias temperaturas elevadas (acima dos 100°C) e tempos de reacção elevados.

A catálise homogénea apresenta desvantagens na fase de purificação dos produtos da reacção, uma vez que a separação do catalisador no final da reacção constitui-se numa operação complexa e ambientalmente agressiva.

#### 3.2 Catálise Heterogénea

Entre as soluções mais estudadas para a produção de biodiesel encontra-se a substituição dos catalisadores homogéneos, actualmente utilizados, por catalisadores heterogéneos, que permitam a implementação de processos contínuos com reutilização de catalisadores, a eliminação de etapas processuais de neutralização e lavagem e, a obtenção de produtos de maior qualidade.

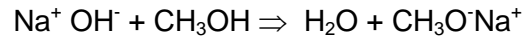
Uma das grandes vantagens na catálise heterogénea, tem a ver com o facto de a massa catalítica poder ser suportada em sólidos, não se dissolvendo nos reagentes durante a reacção. Desta forma, evitam custos associados a estas operações, permitindo ainda a obtenção de uma glicerina de maior pureza.

Entre as suas desvantagens podem-se citar as altas temperaturas e pressões geralmente exigidas nos processos, além dos custos associados ao processo de síntese dos catalisadores.

### 3.2.1 Catalisadores Heterogéneos de Lewis e Brønsted

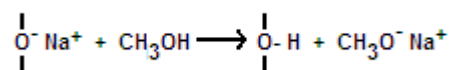
Os catalisadores heterogéneos ácidos e básicos podem ser classificados como catalisadores de Brønsted ou Lewis ainda que em muitos casos ambos os tipos de centros possam estar presentes não sendo fácil avaliar a importância relativa destes na reacção.<sup>[6]</sup>

Quando catalisadores básicos homogéneos de Brønsted, como o NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, são misturados com o álcool, forma-se o catalisador actual, designado por grupo alcóxido:



É então o grupo alcóxido que depois ataca o átomo de carbono do grupo carbonilo da molécula de triglicerídeo. Frequentemente, um alcóxido (NaOCH<sub>3</sub>, KOCH<sub>3</sub>) é directamente utilizado como catalisador.<sup>[6]</sup>

Um mecanismo similar acontece no caso dos catalisadores heterogéneos básicos de Brønsted como os zeólitos básicos. Também neste caso a espécie catalítica formada é um alcóxido homogéneo.<sup>[6]</sup>



A formação dos grupos alcóxidos é também um passo fundamental para os catalisadores heterogéneos básicos de Lewis. Por exemplo, no caso da transesterificação do etilacetato, catalisado por MgO, a reacção ocorre entre as moléculas de metanol adsorvidas nos centros básicos livres do óxido de magnésio e nas moléculas de etilacetato na fase líquida.<sup>[6]</sup>

Ambos os catalisadores homogéneos ácidos de Brønsted e Lewis têm sido utilizados na síntese de biodiesel, e ambos catalisam quer reacções de esterificação, quer de transesterificação. Os catalisadores ácidos de Brønsted são activos principalmente em reacções de esterificação, enquanto os de Lewis são mais activos nas de transesterificação.<sup>[6]</sup>

### 3.2.2 Catalisadores Heterogéneos Básicos

Segundo um artigo citado sobre catálise heterogénea<sup>[6]</sup>, Gryglewicz investigou a possibilidade de usar hidróxidos de metais alcalino-terrosos, óxidos e alcóxidos para catalisar a transesterificação de óleo de colza à temperatura de refluxo do metanol. Este autor verificou que o hidróxido de sódio foi o mais activo, o hidróxido de bário foi ligeiramente menos activo e o metóxido de cálcio evidenciou actividade mediana.<sup>[6]</sup>

A velocidade de reacção foi mais baixa quando foi utilizado CaO como catalisador enquanto o óxido de magnésio e o hidróxido de cálcio mostraram não haver actividade catalítica. A elevada actividade do hidróxido de bário é devida à sua elevada solubilidade no metanol, com respeito aos outros componentes. [6]

A ordem de reactividade  $\text{Ca(OH)}_2 < \text{CaO} < \text{Ca(CH}_3\text{O)}_2$  assenta na teoria básica de Lewis: os metóxidos de metais alcalino-terrosos são mais básicos que os seus óxidos, que por sua vez são mais básicos que os seus hidróxidos. A tabela seguinte reporta alguma informação sobre a performance catalítica do CaO. [6]

**Tabela 3.1 – Rendimento em FAME usando CaO como catalisador com um tempo de reacção de 15min. [6]**

Óleo	Temperatura da reacção (°C)	Razão molar metanol:óleo	Concentração de catalisador (%m/m)	Rendimento FAME (%)
Colza	Refluxo de metanol	4,5:1	0,8	10
Girassol	192	41,1:1	3,0	50

O rendimento em biodiesel utilizando CaO como catalisador aumenta com o aumento da temperatura e da razão molar metanol:óleo, especialmente no caso do metanol num estado supercrítico. No caso de óleo girassol, a 252°C, com uma razão molar metanol:óleo de 6,0:1 e concentração de CaO de 3,0 %m/m em 15 minutos, o rendimento de FAME obtido foi de 65%. Já para óleo de soja, a 300°C, com uma razão molar metanol:óleo de 39,3:1 e concentração de CaO de 0,58 %m/m em 10 minutos, o rendimento de FAME obtido foi de 97%. [6]

Utilizando metanol no estado supercrítico foram também obtidas boas performances com  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{CaCO}_3$ . A metanólise de óleo de soja com  $\text{CaCO}_3$  a 1,14 %m/m, 250°C, razão molar metanol:óleo de 39,3:1 e tempo de reacção de 10 minutos permitiu obter um rendimento em FAME de 87%, enquanto que a metanólise de óleo de soja com  $\text{Ca(OH)}_2$  a 0,68 %m/m, 300°C, razão molar metanol:óleo de 39,4:1 e tempo de reacção de 10 minutos levou a um rendimento em FAME de 98%. [6]

Um aumento na performance do CaO pode ser obtido utilizando óxidos de cálcio nanocristalinos. Estes óxidos (tamanho do cristal = 20 nm e área superficial específica = 90 m<sup>2</sup>/g) permitem obter uma conversão de 100% de óleo de soja a temperatura ambiente após 12 horas enquanto a conversão obtida com CaO comercial (tamanho do cristal = 43 nm e área superficial específica = 1 m<sup>2</sup>/g) é apenas de 2%. [6]

Do mesmo artigo anterior <sup>[6]</sup>, López Granados et al. estudou a actividade de CaO activado como catalisador na produção de biodiesel por transesterificação de triglicerídeos com metanol. Os centros superficiais activos CaO são contaminados pela água e dióxido de carbono atmosféricos. A actividade catalítica do CaO pode ser aumentada se este for sujeito a um tratamento de activação a elevadas temperaturas ( $\geq 700^{\circ}\text{C}$ ) antes da reacção - para remover as principais espécies contaminantes (os grupos carbonatos) da superfície - e se o contacto com o ar atmosférico for evitado após este tratamento. <sup>[6]</sup>

A velocidade da reacção de transesterificação pode ser aumentada utilizando a energia de microondas uma vez que esta activa selectivamente a interacção do catalisador com os reagentes. <sup>[6]</sup>

O silicato de sódio catalisa a transesterificação de óleos com elevadas velocidades e moderadas temperaturas ( $60\text{-}120^{\circ}\text{C}$ ). Mesmo neste caso o uso da energia de microondas e elevadas razões metanol:óleo aumenta de forma significativa o rendimento. A transesterificação sob radiação de microondas, de óleo de rícino com silicato de sódio a 1,5 %m/m, a  $120^{\circ}\text{C}$ , com uma razão molar metanol:óleo de 6:1 e 10 minutos de tempo de reacção originou um rendimento em FAME de 70%, enquanto a transesterificação com silicato de sódio a 1,5 %m/m, a  $120^{\circ}\text{C}$ , com uma razão molar metanol:óleo de 19:1 e 10 minutos de tempo de reacção originou um rendimento em FAME de 100%. <sup>[6]</sup>

Como os óleos vegetais, gorduras animais e álcoois contêm água, a influência da presença de água na performance de MgO e hidrotalcites calcinadas foi investigada. Alguns ensaios foram realizados a  $180^{\circ}\text{C}$  na presença de elevada concentração de água (10 000 ppm). Os resultados mostraram que a actividade do óxido de magnésio e da hidrotalcite calcinada não é afectada pela presença de um excesso de água. Esta questão torna-se pertinente para a indústria, uma vez que a possibilidade de operar na presença de humidade reduz os custos de pré-tratamento das matérias-primas e abre a possibilidade de utilizar bioetanol não refinado. <sup>[6]</sup>

### 3.2.3 Catalisadores Heterogêneos Ácidos

Dado que os catalisadores ácidos podem simultaneamente levar a cabo a esterificação de ácidos gordos livres e a transesterificação de triglicerídeos, estes poderiam ajudar a baixar os custos de processamento, assim como reduzir a qualidade necessária das matérias-primas (geralmente elevadas em ácidos gordos livres), ou seja reduzir os custos de produção no seu todo. <sup>[6]</sup>

Ainda do artigo encontrado <sup>[6]</sup>, Wang et al. descobriu que o sulfato de ferro é um bom catalisador na esterificação de ácidos gordos livres contidos em óleos residuais alimentares. Após a evaporação de metanol, o sulfato de ferro foi recuperado por filtração. Este catalisador após calcinação a 460°C, para remover as substâncias orgânicas adsorvidas, pode ser reutilizado dando virtualmente a mesma performance que o original. Contudo, dado que o sulfato de ferro é solúvel em metanol, uma pequena quantidade do catalisador sólido permanece no óleo após a destilação de metanol. Por este motivo, não é ainda claro se o sulfato de ferro é um catalisador homogêneo ou heterogêneo. <sup>[6]</sup>

Mais uma vez, segundo o artigo de catálise heterogênea <sup>[6]</sup>, o sulfato férrico foi também utilizado por Portnoff et al. na esterificação e transesterificação de um óleo ácido (20% de ácido oleico em óleo de soja). Os ensaios foram realizados usando um dispositivo microondas, tendo sido obtidas boas performances em ambas as reacções – por exemplo, 100% de ácido oleico e 96% de óleo de soja foram convertidos em 1 hora a 130°C com 5 %m/m de catalisador. Não foi reportado o conteúdo de sulfato de ferro no produto final. <sup>[6]</sup>

Uma forma de melhorar o processo de síntese de biodiesel, poderá passar pela absorção em microondas de catalisadores sólidos ácidos. Segundo um artigo analisado, um catalisador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/C foi preparado por um método de impregnação. Um rendimento máximo de 94% foi obtido utilizando uma razão molar metanol:óleo de rícino de 12:1, 5% em peso de catalisador em relação ao óleo e 55% em peso de ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) no catalisador, a 338K, sob radiação microondas após 60 minutos. <sup>[7]</sup>

### 3.2.4 Outros Estudos

Outros catalisadores heterogêneos têm sido reportados na literatura, incluindo enzimas, zeólitos, argilas, guanidinas heterogeneizadas em polímeros orgânicos, resinas de permuta-iônica, óxidos, para a produção de biodiesel. <sup>[8]</sup>

Num dos artigos encontrados, a actividade de polímeros contendo guanidina e os seus análogos homogêneos foram comparados como catalisadores na transesterificação de óleo de soja com metanol. A razão molar metanol:óleo foi três vezes superior nas reacções que contêm os polímeros de guanidina, para que desta forma se pudesse assegurar uma baixa viscosidade na mistura da reacção. Os catalisadores heterogêneos foram utilizados com percentagem molar de 5% em contraste com uma de 3%, usado com o homogêneo. Estes catalisadores foram quase tão activos como os seus análogos homogêneos e atingiram as mesmas elevadas conversões (superior a 90%), após um tempo de reacção prolongado. <sup>[8]</sup>

Sais insolúveis de aminoácidos foram utilizados como catalisadores na metanólise de triglicerídeos. Alguns sais metálicos de aminoácidos, como o cobre, zinco, cádmio, níquel, cobalto, cálcio, magnésio e ferro foram testados. A metanólise de óleo de palma catalisada com arginato de zinco obteve um elevado rendimento com uma razão molar metanol:óleo de 6:1. Podem ser obtidas taxas razoáveis de reacção com temperaturas superiores a 130°C. <sup>[8]</sup>

A transesterificação de óleo de soja através da utilização de carbonato de cálcio também foi investigada. Foram obtidas conversões superiores a 95% a 260°C para ésteres etílicos, usando reactores de fluxo e tempos de residência de 18 minutos. Mesmo após várias semanas de utilização, não foi detectado decréscimo na actividade do carbonato de cálcio, como catalisador. <sup>[8]</sup>

Outros trabalhos indicam que catalisadores como zircónia-alumina dopada com tungsténio, óxido de estanho sulfatado ou zircónia sulfatada sobre alumina apresentam já rendimentos perto dos 90%, com temperaturas superiores a 250°C e tempos de reacção superiores a 20 horas. <sup>[8]</sup>

Existem ainda ensaios de alcoólise utilizando como catalisador heterogéneo a zircónia sulfatada em óleo de soja, que indicam um rendimento bastante elevado, da ordem dos 99%, para temperaturas de funcionamento entre os 120 e 150 °C. Neste mesmo ensaio, os rendimentos em ésteres metílicos foram directamente proporcionais à concentração de catalisador, sendo que nas concentrações de 5 e 10 % de catalisador em relação à massa de óleo de soja, os rendimentos em ésteres metílicos foram muito elevados. As temperaturas utilizadas variaram entre os 120 e 150 °C. <sup>[9]</sup>

Num outro artigo publicado usando um catalisador sólido ácido, Mittelbach et al. <sup>[10]</sup> compararam as actividades de uma série de camadas de aluminossilicatos com ácido sulfúrico para a transesterificação de óleo de colza. Esses pesquisadores utilizaram uma razão molar inicial óleo:álcool de 1:30 e 5% em peso de catalisador. Dentre os catalisadores testados, o ácido sulfúrico apresentou a maior actividade. Os catalisadores sólidos mostraram actividades variadas, dependendo das condições de reacção. Os catalisadores mais activos foram preparados por impregnação com ácido sulfúrico. Por exemplo, montmorilonita (argila composta por silicato de alumínio, magnésio e cálcio hidratado) activada mostrou uma conversão de 100% após um tempo de reacção de 4 horas a 220°C e 52 bar. No entanto, a lixiviação das espécies de sulfato comprometeram a reutilização desta argila. Portanto, para se manter a actividade desta argila a valores constantes teve de ser feita uma re-impregnação em ácido sulfúrico após cada ensaio. É também possível que alguma catálise homogénea possa ter ocorrido, devido à lixiviação do ácido sulfúrico. <sup>[10]</sup>

Com o objectivo de preparar outros catalisadores sólidos ácidos com elevadas actividades para a transesterificação, Kaita et al. <sup>[10]</sup> estudaram catalisadores de fosfato de alumínio com várias razões molares de ácido fosfórico/metálico (1:3 – 1:0,01) e usaram estes materiais na transesterificação de óleo de amêndoa com metanol. De acordo com os autores foram obtidas catálises longas e termoestáveis, com boa reactividade e selectividade para os esteres metílicos. Contudo, o uso destes materiais continua a necessitar de altas temperaturas (200°C) e altas razões molares, metanol:óleo, de forma a serem eficazes.<sup>[10]</sup>

Outros tipos de material, diferente dos anteriormente relatados, que poderá ser utilizado como catalisador heterogêneo para a transesterificação de triglicerídeos, são os materiais à base de carbono. Estes materiais, dadas as suas excelentes propriedades, boa estabilidade térmica e química e boas propriedades mecânicas, assim como a possibilidade de modificar a sua química superficial, tornam-nos bastantes promissores para a aplicação como catalisadores.

Em particular, os xerogéis de carbono ganham relevo uma vez que podem ser preparados com texturas específicas e serem quimicamente modificados para serem utilizados como catalisadores na síntese de biodiesel.

Pelo estudo bibliográfico realizado, a utilização do xerogel de carbono na síntese de biodiesel ainda não está estudada, o que torna este trabalho um ponto de partida e um desafio para o futuro. Pelo facto de este tipo de material apresentar elevadas áreas superficiais específicas e acidez, os xerogéis de carbono apresentam-se como excelentes catalisadores para a produção de biodiesel.

## 4 Caracterização Físico-Química dos Catalisadores Heterogêneos

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para se poder explicar e prever algumas das suas principais propriedades.

Para um catalisador as propriedades desejadas são actividade e selectividade altas e estáveis, área superficial e porosidades controladas, boa resistência a contaminantes, a temperaturas altas e flutuações na temperatura e ainda elevada resistência mecânica.<sup>[11]</sup>

Muitos dos catalisadores industriais são materiais porosos, em que a maior parte da superfície é interna. A estrutura do catalisador é definida pela distribuição espacial dos átomos ou iões que constituem o sólido, enquanto a textura do catalisador define a geometria dos espaços vazios nos grãos do catalisador e determina a sua porosidade.<sup>[12]</sup>

O conhecimento das propriedades texturais de um catalisador tem uma grande importância prática, dado que a dimensão das partículas/porosidade tem uma influência directa sobre o número e acessibilidade dos centros activos.<sup>[13]</sup>

A caracterização textural do catalisador exige a determinação dos seguintes parâmetros:<sup>[12]</sup>

- a. Área específica (S)
- b. Volume específico de poros ( $V_p$ )
- c. Porosidade ( $\epsilon$ )
- d. Distribuição de tamanhos de poros

Na verdade, a grandeza mais “imediate” que surge ao caracterizar a textura de um catalisador é a sua área específica (área por unidade de massa). Esta constitui o somatório das áreas específicas externas e internas dos grãos de catalisador.<sup>[13]</sup>

A área específica está intimamente relacionada com outra grandeza, o volume poroso (volume de vazios por unidade de massa) e podem definir-se volumes porosos inter e intragranulares.<sup>[13]</sup>

Os poros são classificados em três grupos, de acordo com a dimensão da sua abertura: macroporos (> 50 nm), mesoporos (2-50 nm) e microporos (< 2 nm).<sup>[12]</sup>

Os parâmetros enumerados são normalmente determinados a partir das isotérmicas de equilíbrio de adsorção física de um vapor.<sup>[12]</sup>

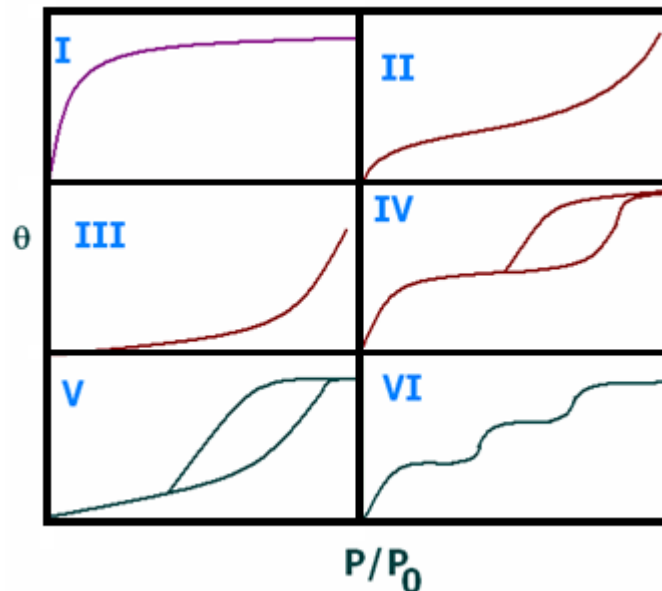
O método normalmente utilizado para determinar a área superficial específica consiste na adsorção de uma espécie molecular na superfície do sólido. Conhecendo a área ocupada por cada molécula e assumindo a formação de uma monocamada, a quantidade adsorvida permite calcular a área total da amostra.<sup>[13]</sup>

## 4.1 Isotérmicas de Adsorção

A determinação experimental de isotérmicas de adsorção pode fazer-se por métodos estáticos ou dinâmicos. Em qualquer caso, é necessário desgaseificar o sólido, por aquecimento em vácuo. Nos métodos estáticos, admitem-se quantidades sucessivas da substância a adsorver num volume previamente evacuado onde se encontra a amostra, e determina-se a quantidade adsorvida quando se atinge o equilíbrio para cada valor de pressão. <sup>[12]</sup>

As isotérmicas são apresentadas sob a forma gráfica, representando  $n^a$  ou  $v^a$  em função da pressão relativa ( $p/p_0$ ), em que  $p_0$  é a pressão de saturação da substância adsorvida à temperatura do ensaio, ou em função da pressão ( $p$ ), quando a determinação é feita a temperatura superior à crítica. <sup>[12]</sup>

A análise de numerosos resultados experimentais permitiu a classificação das isotérmicas de adsorção em seis tipos característicos representados na figura 4.1.



$\theta$  – Quantidade adsorvida;  $P/P_0$  – Pressão relativa

Figura 4.1 – Tipos de Isotérmicas de Adsorção. <sup>[14]</sup>

As isotérmicas do tipo I são características de sólidos microporosos com áreas superficiais externas relativamente baixas (por exemplo, carvões activados e peneiros moleculares). A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando  $p/p_0$  tende para 1, dependente do volume de microporos. Esta isotérmica representa também a adsorção química, caso em que o valor limite corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvida. <sup>[12]</sup>

As isotérmicas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente.<sup>[15]</sup>

Nas isotérmicas do tipo II e III, a quantidade adsorvida tende para infinito quando  $p/p_0$  tende para 1, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, e ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos.<sup>[12]</sup>

As isotérmicas do tipo III e V são características de sistemas onde as forças de interação atractivas entre adsorbato e sólido adsorvente são muito fracas e as interações entre moléculas de adsorbato têm um papel importante.<sup>[15]</sup>

As isotérmicas de tipo IV e V correspondem respectivamente às isotérmicas II e III quando o sólido apresenta mesoporos, nos quais ocorre o fenómeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares com adsorvido no estado líquido.<sup>[12]</sup>

A isotérmica do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns.<sup>[15]</sup>

Nas isotérmicas dos tipos IV e V são observados dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. Esses dois tipos de isotérmicas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atracção são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção.<sup>[15]</sup>

A isotérmica do tipo IV nada mais é do que a isotérmica do tipo II com o fenómeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. A ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção.<sup>[15]</sup>

## 4.2 Isotérmica de Brunnauer – Emmett - Teller (B.E.T.)

O modelo de B.E.T. traduz a adsorção física de vapores e foi originalmente apresentada para descrever as isotérmicas de tipo II. Contudo, com valores apropriados dos parâmetros, pode representar os outros tipos de isotérmicas.<sup>[12]</sup>

A sua dedução assenta nas seguintes hipóteses:<sup>[12]</sup>

- Em cada camada, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção;
- O calor de adsorção a partir da segunda camada é constante e igual ao calor da condensação;
- Quando  $p = p_0$ , o vapor condensa como um líquido e o número de camadas adsorvidas é infinito.

A equação obtida é a seguinte

$$\frac{p}{n^a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m^a * c} + \frac{c - 1}{n_m^a * c} * (p / p_0) \quad \text{(Equação 4.1)}$$

em que  $n^a$  é a quantidade de moléculas de gás adsorvida à pressão  $p$  (mol/g),  $n_m^a$  é a capacidade da monocamada (mol/g),

$p_0$  a pressão de saturação do adsorbato gasoso, à temperatura a que é efectuado o ensaio e

$c$  a constante relacionada exponencialmente com os calores de adsorção e de liquefacção do gás.

Os parâmetros da equação são:

- $c = \exp\left[\frac{E_L - E_1}{RT}\right]$  (Equação 4.2)
- $n_m^a$

Perante baixas pressões,  $(p_0 - p) \approx p_0$ , o modelo de B.E.T. reduz-se ao modelo Langmuir.<sup>[12]</sup>

Quanto maior é o valor de  $c$ , mais a isotérmica se aproxima da forma de uma isotérmica tipo II e mais rigoroso é o cálculo da área superficial específica. A zona de validade da equação de B.E.T. é restrita a uma parte da isotérmica, geralmente para valores de  $p/p_0$  entre 0,05 e 0,3.<sup>[12]</sup>

### 4.3 Determinação da área superficial específica

A determinação da área superficial específica é de grande importância na avaliação do comportamento do material de carbono. Uma diminuição de actividade de um catalisador pode, de facto, ter origem numa diminuição da área específica e, portanto, no número de centros activos disponíveis (por exemplo, devido a funcionamento a elevada temperatura) e não numa alteração da sua actividade específica.<sup>[13]</sup>

Intuitivamente, é facilmente perceptível que a quantidade de moléculas adsorvidas, formando uma monocamada na superfície de um sólido, pode ser utilizada para calcular a sua área específica. Normalizada em relação à massa, esta quantidade é chamada de capacidade da monocamada,  $n_m^a$  ( $\text{mol}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{sólido}}$ ), sendo definida como a quantidade de adsorbato que pode estar contida numa monocamada totalmente preenchida na superfície de 1g de sólido.<sup>[13]</sup>

Ainda que, em princípio, todas as moléculas possam ser usadas para tal fim, os dados mais significativos são obtidos se as dimensões das moléculas de adsorbato forem pequenas em comparação com o diâmetro dos poros dos sólidos. Na maioria dos casos, usam-se dados correspondentes à adsorção de azoto, medida à temperatura de ebulição do azoto líquido (77,4 K).<sup>[13]</sup>

O método para a determinação da área específica consiste em obter a capacidade da monocamada,  $n_m^a$ , a partir da isotérmica de adsorção física, obtida experimentalmente. A adsorção de azoto a 77 K é recomendada, excepto para sólidos de área específica muito baixa ( $< 5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Obtém-se geralmente uma isotérmica do tipo II ou IV, à qual se pode aplicar a equação de B.E.T..<sup>[12]</sup>

A aplicação do modelo BET, na gama de pressões relativas de 0,05 a 0,30 permite determinar  $n_m^a$  e a área superficial específica pode ser determinada por:

$$S = n_m^a * N * a_m \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad (\text{Equação 4.3})$$

Em que:

$N$  – Número de Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$a_m$  - Área ocupada por uma molécula de adsorvido ( $\text{m}^2$ )

$n_m^a$  - Capacidade da monocamada ( $\text{mol}/\text{g}$ )

A obtenção da área superficial de materiais de carbono também pode ser efectuada pela determinação do número de iodo. O número de iodo é definido como sendo a quantidade, expressa em miligramas, de iodo de uma solução aquosa, adsorvida por grama de catalisador, sob condições específicas determinadas pelo método (gama típica 500-1200 mg/g). Fornece também um índice de porosidade relativo a pequenos poros.

Basicamente, o número de iodo é uma medida do iodo adsorvido nos poros e, como tal, é uma indicação do volume dos poros disponíveis no sólido em questão.

A distribuição de tamanho de poros é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado com a área total do sólido.<sup>[15]</sup>

Vários métodos foram desenvolvidos a fim de se determinar a distribuição de poros de acordo com o seu tamanho. De entre esses citam-se aqueles que utilizam a adsorção física de gases e a porosimetria de mercúrio.<sup>[15]</sup>

#### **4.4 Química superficial de materiais de carbono**

A natureza e concentração de grupos funcionais na superfície de materiais de carbono podem ser modificada por tratamentos térmicos ou químicos adequados. A oxidação em fase gasosa ou líquida pode ser utilizada para aumentar a concentração de grupos funcionais oxigénio, enquanto o aquecimento em atmosfera inerte pode ser usado para remover esses grupos.<sup>[16]</sup>

A superfície destes materiais de carbono, rica em grupos funcionais oxigénio, em conjugação com a elevada área superficial, explicam o seu bom desempenho como catalisadores. Grupos carboxílicos, carbonilos, fenóis, quinonas e lactonas têm sido identificados na superfície de materiais de carbono.<sup>[16]</sup>

Actualmente são utilizadas uma variedade de técnicas experimentais para caracterizar estes grupos funcionais, como métodos de titulação, dessorção a temperatura programada (TPD), espectroscopia de infravermelhos, reacções químicas modelo, entre outros.<sup>[16]</sup>

Os métodos de titulação como o proposto por *Boehm* são especialmente úteis quando combinados com outras técnicas. A titulação de *Boehm* é frequentemente utilizada para investigar as funcionalidades envolvendo grupos funcionais ácidos (CHO, COOH) e grupos básicos, assim como grupos funcionais de oxigénio existentes em quantidades variadas na superfície de diferentes materiais de carbono. Contudo, este método não é prático quando se lida com amostras pequenas. Além disso, estes métodos falham em larga proporção (acima dos 50%) na contabilização do total de grupos oxigénio nos materiais de carbono.<sup>[16]</sup>

As propriedades da superfície ácida são provocadas pela presença de grupos carboxílicos (também na forma dos seus anidridos cíclicos), lactonas ou lactóis e grupos hidróxilos de carácter fenólico. Estes grupos diferem na sua acidez e podem ser diferenciados por neutralização com soluções de hidrogenocarbonato de sódio, carbonato de sódio e hidróxido de sódio, respectivamente. Os centros ácidos dos materiais de carbono são então quantificados admitindo que o hidróxido de sódio neutraliza grupos carboxílicos, fenólicos e lactónicos, enquanto o carbonato de sódio neutraliza grupos carboxílicos e lactónicos e o hidrogenocarbonato de sódio somente os grupos carboxílicos.

A acidez de um dado grupo funcional depende do seu ambiente químico, isto é, do tamanho e forma das suas camadas poliaromáticas, da presença e posição de outros substituintes e da carga dos grupos dissociados mais próximos. Contudo, as diferenças na acidez dos vários tipos de grupos funcionais surgem como sendo suficientemente grandes para permitir a diferenciação pelo simples método da titulação. Por exemplo, a diferença entre o consumo de hidróxido de sódio e de carbonato de sódio corresponde aos grupos ácidos fenólicos mais fracos.

Por TPD é possível decompor os grupos funcionais oxigénio dos materiais de carbono, em CO e CO<sub>2</sub>, a diferentes temperaturas. Pela análise da figura 4.2 verifica-se que a formação de CO<sub>2</sub> resulta da decomposição de ácidos carboxílicos a baixas temperaturas, ou lactonas a elevadas temperaturas; que a decomposição de anidridos carboxílicos origina CO e CO<sub>2</sub>, enquanto fenóis, éteres e carbonilos e quinonas originam CO. [16]

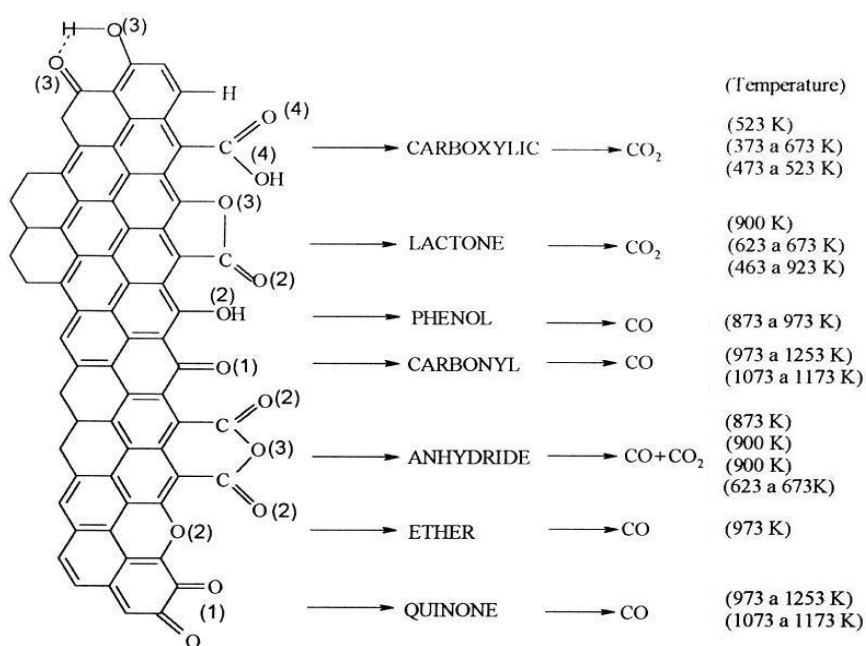


Figura 4.2 - Grupos superficiais de materiais de carbono e a sua decomposição por TPD. [14]

## 5 Xerogel de Carbono

Os materiais de carbono porosos são importantes em muitas áreas da ciência moderna e de tecnologia incluindo a purificação da água e de ar, catálise, cromatografia e armazenamento de energia. A ampla aplicação de materiais de carbono resulta das suas propriedades marcantes, tais como áreas superficiais específicas elevadas, volume de poros elevado, inércia química e boa estabilidade mecânica.

Muitos dos materiais de carbono são principalmente microporosos (<2 nm). Contudo, existem outras aplicações nas quais um material com poros maiores, preferencialmente no intervalo dos mesoporos (2-50nm), seria mais vantajoso.

Os géis de carbono são materiais que apresentam uma rede interligada de poros entre partículas, sendo considerados materiais de carbono mesoporosos com um grande desenvolvimento estrutural, isto é, alta porosidade (superior a 80%) e áreas superficiais específicas de 400 a 1200 m<sup>2</sup>/g.

### 5.1 Preparação

Existe uma grande diversidade de géis de carbono dependendo dos precursores utilizados e o método de preparação. Em 1989, *Pekala* sintetizou o primeiro gel orgânico baseado na policondensação de resorcinol com formaldeído. O processo de síntese ocorre em três etapas principais: <sup>[17]</sup>

- A reacção sol-gel onde o polímero se entrecruza e se forma o gel resorcinol-formaldeído;
- A secagem do gel;
- A carbonização do gel orgânico para obter o gel de carbono.

A primeira etapa consiste na polimerização, gelação e cura. Os reagentes mais utilizados são o resorcinol e o formaldeído, embora noutros casos se tenham utilizado outros precursores, como a melanina para introduzir distintos grupos funcionais.

A policondensação do resorcinol e do formaldeído ocorre através de uma reacção sol-gel que resulta na formação de um gel com alto grau de interligações. <sup>[17]</sup>

O início da polimerização é uma reacção de adição, a qual é favorecida a pH alcalino, e por isso se adiciona à solução, um catalisador de tipo alcalino como o carbonato de sódio, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. O tipo e quantidade de catalisador influenciam o pH da solução sendo então afectadas as reacções de adição e condensação desta primeira etapa.

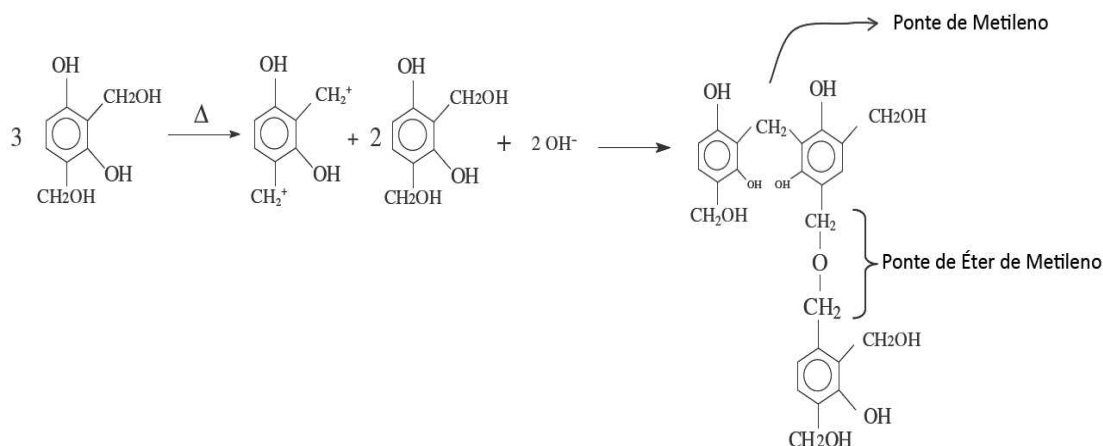
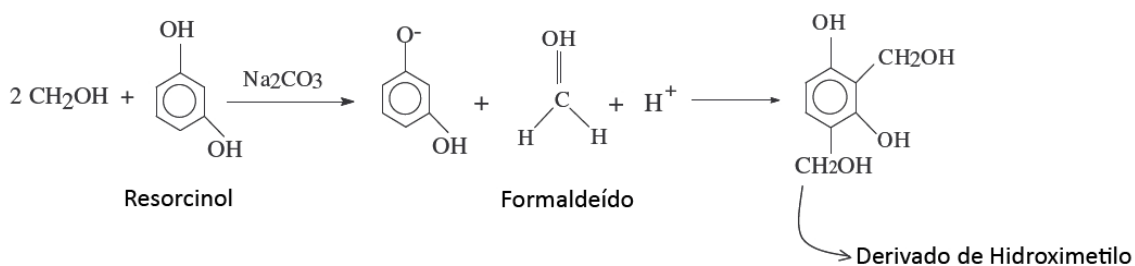
A reacção do resorcinol e formaldeído é uma das condições de operação a ter em conta, já que dela depende o pH da solução e este influencia por sua vez as propriedades finais ao nível da textura do gel, capacidade electroquímica, entre outros.

Tanto o resorcinol, como o formaldeído ou o catalisador dissolvem-se num meio aquoso ou num solvente orgânico. Da concentração da solução inicial depende também o tamanho das partículas no gel e a sua porosidade.

O resorcinol (1,3-dihidroxibenzeno,  $C_6H_4(OH)_2$ ) é um composto fenólico tri-funcional, capaz de agregar formaldeído (HCHO) nas 2ª, 4ª, e/ou 6ª posições do anel aromático. Por seu lado, o formaldeído é difuncional e forma ligações covalentes entre os anéis do resorcinol proporcionando elevadas densidades.

Como já foi referido anteriormente, as principais reacções entre o resorcinol e o formaldeído incluem uma reacção de adição para formar hidroximetilos derivados do resorcinol e, uma reacção de condensação destes derivados, formando pontes de metileno e de éter de metileno, como exemplificado a seguir.

Na reacção de adição, o catalisador de carbonato de sódio desempenha um papel importante na medida em que promove a formação do anião de resorcinol devido à libertação de hidrogénio. <sup>[18]</sup>



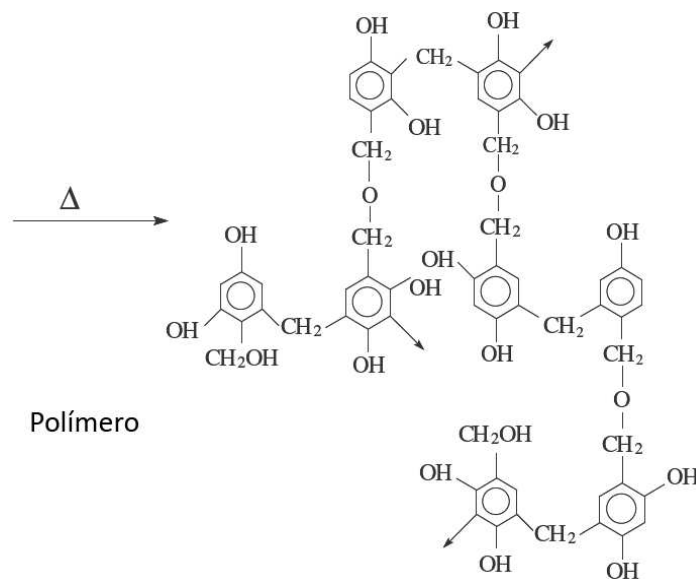


Figura 5.1 - Mecanismo de polimerização de resorcinol e formaldeído. <sup>[18]</sup>

Comparando com as moléculas de resorcinol não carregadas electricamente, os aniões de resorcinol são mais reactivos, face à adição de formaldeído para gerar os derivados de hidroximetilo, os quais são monómeros cruciais para a etapa seguinte da polimerização. <sup>[18]</sup>

Após a formação destes derivados, a reacção de condensação prossegue, utilizando o hidrogénio libertado, que actua como um catalisador. A condensação leva à formação de aglomerações de polímero funcionais com diâmetro de superfície entre 7 a 10 nm, dependendo da quantidade de catalisador. A estabilização destes aglomerados é favorecida pela relação solvente-polímero e pelas interacções iónicas. <sup>[18]</sup>

Na presença de um protão, os derivados de hidroximetilo perdem o seu grupo -OH para formar um catião do tipo benzílico como se pode ver na figura anterior. Este catião, é então sujeito a uma reacção electrofílica entre o anel de benzeno da molécula de resorcinol e os derivados de hidroximetilo para ligar os dois anéis de benzeno com uma ponte de metileno.

*Pekala et al.* revelou também que o catião pode reagir com o grupo hidroximetilo de outra molécula formando uma ponte de éter de metileno. <sup>[19]</sup>

Estes aglomerados cruzam-se para formar géis através da condensação à superfície de grupos funcionais, tais como as espécies de hidroximetilo (-CH<sub>2</sub>OH), formando um polímero tridimensional.

O carbonato de sódio como catalisador alcalino e o protão como catalisador ácido desempenham papéis importantes nas reacções de condensação e de adição. A variação do pH na síntese da solução inicial pode afectar a área superficial, o volume de poros e a estrutura do gel orgânico e do xerogel de carbono, devido à mudança da concentração dos prótons na solução. Se o pH for muito baixo ocorrerá precipitação, enquanto se o pH for elevado, a condensação é dificultada.

Quando a reacção de gelação tiver terminado, o material torna-se num gel de resorcinol-formaldeído, consistindo num polímero tridimensional. <sup>[19]</sup>

A gelação normalmente ocorre no segundo dia se o pH da solução inicial for superior a 7 e, em algumas horas se for inferior a 6,8. Contudo, o processo de gelação pode ocorrer mais rapidamente com reduzidas razões de resorcinol/catalisador, elevadas densidades dos reagentes ou elevadas temperaturas. <sup>[19]</sup>

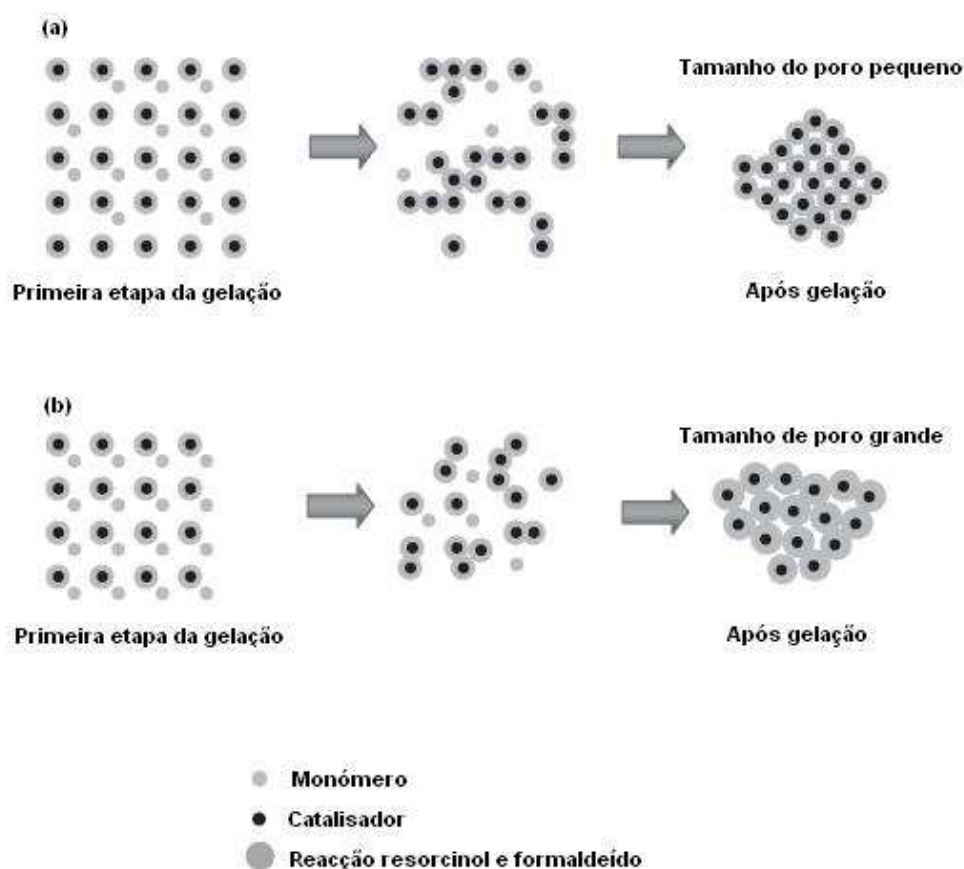


Figura 5.2 – Modelo do progresso da gelação com (a) – Razões elevadas de catalisador/água; (b) – Razões baixas de catalisador/água. <sup>[19]</sup>

A etapa da cura é importante pois permite às partículas aglomeradas de polímero formarem ligações, obtendo-se a forma sólida final do gel. Esta etapa tem uma duração de uma semana e dá-se a temperaturas de 80 a 90°C. No entanto, tempos prolongados de cura podem ser necessários para garantir que as reacções sejam suficientemente completadas para prevenir o crescimento durante a etapa seguinte de permuta do solvente. <sup>[19]</sup>

## 5.2 Pirólise ou Carbonização do xerogel

Antes da etapa da pirólise poderá ainda ocorrer uma fase de secagem do xerogel. A pirólise ou carbonização do gel orgânico normalmente realiza-se sob um fluxo constante e moderado de um gás inerte (N<sub>2</sub>, Ar ou He). A temperatura durante a carbonização e o tempo de residência são condições de operação que novamente, vão influenciar as propriedades finais do gel de carbono.

A etapa de pirólise reduz o número de macroporos e aumenta o número de microporos e mesoporos, o que leva a um aumento da área superficial dos géis de carbono, especialmente a baixas temperaturas. Este efeito é resultado da eliminação dos grupos orgânicos, o que leva à criação de novos poros ou espaços vazios no gel. No entanto, ao contrário do tamanho e volume dos poros, que diminuem após a pirólise, a área superficial do gel de carbono pode aumentar, especialmente quando a razão catalisador/água é baixa (ou, alternativamente, a razão resorcinol/água). <sup>[19]</sup>

## 5.3 Influência de vários factores na estrutura do xerogel

Como as propriedades estão unicamente relacionadas com a estrutura, os géis de carbono podem ser bem definidos com um rigoroso controlo das condições de preparação. Contudo, pequenas variações nas condições podem provocar variações drásticas nas características estruturais assim como nas propriedades. <sup>[19]</sup>

De uma forma global as variações mais significativas podem ser classificadas em três fases:

1. A preparação da mistura e consequentemente a gelação e cura;
2. A secagem do gel;
3. A carbonização ou activação do gel.

Na primeira fase os factores mais críticos que determinam as características finais do gel de carbono são a concentração do catalisador, o pH do gel e a concentração de sólidos na reacção sol. Além dos factores enumerados podem-se referir também a densidade dos reagentes, o catalisador utilizado e os controladores do pH da solução inicial.

Particularmente no caso da densidade dos reagentes, um aumento desta na solução inicial provoca uma diminuição na área superficial do xerogel de carbono e ainda uma redução do seu volume total de poros a pH baixo ou vice-versa. <sup>[19]</sup>

De uma forma geral, a estrutura final e as propriedades dos géis polimerizados são fortemente determinados pela quantidade de catalisador utilizada na reacção sol-gel. Baixas razões resorcinol/catalisador resultam em partículas poliméricas reduzidas (3-5 nm), produzindo-se géis com elevada densidade. Pelo contrário, elevadas razões resultam em partículas de maior dimensão (16 a 200 nm de diâmetro). <sup>[19]</sup>

Ácidos diluídos, como o ácido nítrico ou o clorídrico ou bases como hidróxido de amónio, são normalmente utilizados como controladores do pH da solução inicial. Os reagentes tendem a precipitar a valores de pH muito baixos, enquanto a reacção de condensação é dificultada a pH elevado. Desta forma, os valores de pH mais usuais situam-se entre 5,4 e 7,6. Em geral, a área superficial dos xerogéis de carbono de resorcinol-formaldeído pouco dependem do pH da solução inicial quando se trata de valores ácidos, mas a um pH superior a 7, esta área diminui significativamente. <sup>[19]</sup>

O principal objectivo da segunda fase é a remoção do solvente com a mínima alteração da estrutura polimérica. Dependendo do solvente e do meio de secagem, este pode sofrer permuta com outro solvente compatível que permita uma melhor evaporação, com uma tensão superficial menor e uma maior compactabilidade com outros meios de secagem.

A evaporação convencional do solvente às condições atmosféricas pode causar mudanças drásticas na tensão superficial do solvente resultando num stress mecânico que leva ao colapso da estrutura porosa. Isto resulta num polímero denso, o denominado xerogel.

No passo da pirólise ou carbonização, os géis secos são transformados em estruturas de carbono através da decomposição térmica e a remoção de grupos óxidos e hidrogénio. O aumento da temperatura da pirólise provoca uma redução do conteúdo de oxigénio, uma redução da área superficial e do volume de poros dos xerogéis. Por seu lado o aumento do tempo de activação térmica poderá provocar um aumento da dimensão dos poros, volumes e áreas superficiais.

A primeira etapa do trabalho consistiu na preparação do xerogel de carbono utilizando a reacção sol-gel como base. Utilizaram-se como reagentes para esta reacção, o resorcinol e o formaldeído. Neste trabalho, o catalisador alcalino escolhido foi o hidróxido de sódio em detrimento do carbonato de sódio referenciado anteriormente.

A pirólise foi efectuada à temperatura de 800°C com o objectivo de obter um xerogel de carbono com carácter mesoporoso.

## 6 Parte Experimental

Neste capítulo são apresentados os procedimentos utilizados ao longo deste trabalho, desde a preparação do xerogel de carbono e modificação da sua química superficial, sua caracterização e por fim o teste dos materiais preparados como catalisadores na reação produção de biodiesel.

### 6.1 Preparação do xerogel de carbono

Primeiramente dissolveu-se uma dada quantidade de resorcinol - ALDRICH, 99% de pureza - (aproximadamente 19,82g) em 38 mL água destilada sob agitação magnética. Após essa dissolução, o pH deveria estar próximo de 2. Por adição de solução de NaOH (soluções de 5 e 2N sucessivamente), o pH foi aumentado para um valor inferior a 6 e esse valor foi controlado por meia hora.

Sob agitação contínua, adicionou-se ao resorcinol 27 mL de solução de formaldeído – PANREAC, min 36,5 PA - (37% em peso, contendo 10-15% em metanol) e ajustou-se o pH para 6,2 por adição de solução de NaOH 0,5N. A mistura foi depois continuamente agitada por 90 minutos.

Ao fim dos 90 minutos terminou-se a agitação e colocou-se a mistura num banho a 358 K durante 3 dias. Iniciou-se então o processo de gelação e cura do xerogel.

Findo este processo, iniciou-se a secagem numa estufa, do xerogel por um período de 7 dias, a temperaturas variáveis diariamente:

1º Dia – 333 K

2º Dia – 353 K

3º Dia – 373 K

4º Dia – 393 K

5º, 6º e 7º Dias – 423 K

Depois deste período, carbonizou-se, num forno pirolítico vertical, o gel em azoto, a 100 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 2 K/min até 423 K e depois isotermicamente por 1 hora. A temperatura foi aumentada até 573 K e a amostra mantida a esta temperatura por 30 minutos. Aumentou-se até 673 K e manteve-se a esta temperatura por mais 30 minutos. Novo aumento até 873 K e manteve-se a esta temperatura por 1 hora. Por fim, aumentou-se até 1073K e manteve-se esta temperatura por 6 horas.

Depois da carbonização, o material foi lavado várias vezes com água destilada, até pH neutro e, seco na estufa durante 3 dias a 100°C.

Foram preparados no total sete lotes de xerogel de carbono tendo por base a mesma receita. Os primeiros três lotes serão doravante designados por **lote 1**, **lote 2** e **lote 3**, respectivamente. No sentido de obtenção de um lote maior, os últimos quatro lotes foram misturados uniformemente entre si após as respectivas etapas de pirólise e caracterizados como um único lote. Doravante, o lote resultante será designado por **lote mistura**.

## 6.2 Oxidação do xerogel de carbono

O aumento da concentração de grupos funcionais à superfície do xerogel de carbono foi obtido através da oxidação deste material em fase líquida com solução  $5\text{molL}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ .

Colocou-se a massa de amostra que se pretendia oxidar no extractor em contacto com uma solução de  $\text{HNO}_3$   $5\text{molL}^{-1}$ , e oxidou-se o xerogel por 6 horas. O agente oxidante utilizado foi aquecido num balão de fundo redondo, originando vapor, que alcançando o condensador arrefeceu, enchendo o extractor até ao nível do tubo lateral.

Para cada 2g de amostra foram utilizados 150 mL de  $\text{HNO}_3$   $5\text{molL}^{-1}$ . É de referir que não foi realizada a oxidação pelas 6 horas seguidas mas sim 3 horas de cada vez, em 2 dias, para que se pudesse retirar o ácido utilizado e se renovasse por outro, uma vez que este perde capacidade de oxidação ao fim de algum tempo.

Posteriormente à oxidação, lavou-se a amostra com água destilada até pH neutro, e secou-se na estufa por 24 horas.

## 6.3 Caracterização dos grupos funcionais oxigénio

A caracterização dos grupos funcionais oxigénio à superfície do catalisador foi realizada pelo método da neutralização selectiva de *Boehm* e *por dessorção a temperatura programada* combinada com *espectrometria de massa (TPD-MS)*.

Para a caracterização dos grupos ácidos foram pesadas cerca de 0,25g de xerogel de carbono e adicionados 25,00 mL de uma solução de NaOH 0,025 N. Deixou-se em agitação contínua durante 48 horas. É importante referir que os matrizes devem estar bem fechados uma vez que pode ocorrer a evaporação e carbonatação da solução. Além disso não se aconselha o uso da barra magnética para agitação pois esta destrói o material.

No final dessas 48 horas titularam-se tomas de 5,00 mL de solução de NaOH com HCl 0,025 M.

O mesmo processo foi utilizado para a determinação dos grupos básicos do xerogel de carbono. Neste caso, foi colocado em agitação contínua durante 48 horas, cerca de 0,25g de xerogel e 25,00 mL de HCl 0,025M. No final das 48 horas, tomas de 5,00 mL foram tituladas com NaOH 0,025N.

Os ensaios de caracterização dos grupos funcionais oxigénio por dessorção a temperatura programada foram efectuados num equipamento Altamira Instruments AMI 200 ligado a um espectrómetro de massa Dycor Dymaxion, do Laboratório de Catálise e Materiais, da FEUP. A amostra (100 mg) é introduzida num reactor em forma de U inserido num forno eléctrico e é purgada com uma corrente de hélio ( $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ ), durante 1 hora à temperatura ambiente. Posteriormente a amostra é aquecida até  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  na mesma atmosfera e as quantidades de CO e CO<sub>2</sub> libertadas são monitorizadas utilizando o espectrómetro de massa.

#### **6.4 Determinação da área superficial específica do xerogel de carbono**

A área superficial específica do xerogel de carbono foi obtida através da determinação das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, usando um equipamento automático da Quantachrome Instruments Nova 4200e, do Laboratório de Catálise e Materiais da FEUP.

Antes da determinação da isotérmica de adsorção de azoto, a amostra é previamente desgaseificada por aquecimento em vácuo à temperatura de  $300^\circ\text{C}$ . Uma vez desgaseificada, a amostra é colocada num banho de N<sub>2</sub> líquido a 77 K. São admitidas quantidades sucessivas de azoto sobre a amostra e determina-se volumetricamente a quantidade de azoto adsorvido no sólido.

A determinação da área superficial específica dos materiais preparados também foi efectuada por adsorção de iodo. A Norma utilizada para esta determinação foi a ASTM D 4607, (Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon). O procedimento encontra-se descrito no **Anexo I**.

#### **6.5 Análise termogravimétrica (TG) e Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)**

Foram realizados ensaios de TG e DSC a duas amostras de dois dos quatro lotes que constituem o lote mistura.

Numa análise termogravimétrica mede-se a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, em atmosfera controlada. Na calorimetria diferencial de varrimento mede-se a diferença entre o fluxo de calor necessário para manter a amostra e a referência (o ar) à mesma temperatura, em atmosfera controlada, quando ambas estão sujeitas a uma programação de temperatura.

Os ensaios de TG/DSC foram efectuados num equipamento da Netzsch STA 409 PC Luxx System, do Laboratório de Catálise e Materiais da FEUP.

Para este tipo de análise foi utilizada amostra de xerogel de carbono nas seguintes condições: atmosfera inerte de azoto a 50 cm<sup>3</sup>/min, início do ensaio à temperatura de 50°C com incremento de 5°C/min até aos 800°C, massa da amostra aproximadamente 15mg.

Atingidos os 800°C as amostras permanecem cerca de 30 minutos a temperatura constante.

## 6.6 Produção de biodiesel por catálise heterogénea

Foram realizados ensaios de produção de biodiesel utilizando o xerogel de carbono como catalisador num banho termostaticado com agitação mecânica (ensaio 1, 4 e 5). Os ensaios 2 e 3 foram efectuados num reactor agitado Parr com controlo de temperatura.

O álcool utilizado foi metanol – PANREAC; 99,5% de pureza - e o óleo em questão é um óleo alimentar de girassol refinado.

Para os ensaios de produção de biodiesel por catálise heterogénea foram utilizadas as condições experimentais apresentadas na tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Condições experimentais usadas na reacção para produção de biodiesel.

Ensaio nº	Lote	Razão molar óleo:álcool (mol)	Razão mássica óleo:catalisador (%)	Temperatura da reacção (K)	Tempo de reacção (h)
1	1 – Oxidado 6 horas	1:5	0,3	338	144
2		1:10	1	338	14
3		1:10	0,3	373	5
4	Mistura – Oxidado 12 horas	1:12	5	338	18
5		1:12	5	353	64

## 7 Resultados e Discussão

### 7.1 Preparação do xerogel de carbono

Para a realização deste trabalho foram preparados sete lotes de xerogel de carbono, utilizando sempre por base as mesmas quantidades de resorcinol e formaldeído, considerando sempre o mesmo processo desde a polimerização, gelação e cura até à pirólise.

A reacção de adição entre o resorcinol e o formaldeído, que ocorre na etapa de polimerização, é uma das condições de operação a ter em conta, já que dela depende o pH da solução e este influencia por sua vez as propriedades, principalmente ao nível da textura do xerogel. Desta forma houve então necessidade de controlar o pH da reacção, mantendo-o o mais próximo possível de 6,2 em todos os lotes, adicionando um ajustador alcalino de pH, neste caso o hidróxido de sódio. Nem sempre foi positivo esse controlo dado que em alguns lotes o pH se afastou do valor pretendido.

**Tabela 7.1 – Valores de pH dos diferentes lotes na reacção de adição.**

Lote		pH
1		6,50
2		6,20
3		6,28
	4	6,20
Lote	5	6,27
Mistura	6	6,54
	7	6,06

Finalizada a reacção de polimerização, a solução foi colocada num banho a temperatura constante (cerca de 85°C), durante cerca de 3 dias, de forma a obter um gel de resorcinol-formaldeído, que consistisse num polímero tridimensional, já com determinadas características que deveriam conferir ao material as propriedades pretendidas. Foi visível ao fim do terceiro dia a sua forma sólida, de cor avermelhada.

A etapa da cura é também considerada uma etapa importante na preparação do xerogel pois permite a formação de ligações entre as partículas aglomeradas de polímero, obtendo-se a forma sólida final do xerogel. Esta etapa teve uma duração de uma semana, dando-se a temperaturas entre 333 e 423K.

Finda a etapa da cura, o xerogel de carbono foi submetido a um passo de pirólise com o objectivo de transformar o gel orgânico numa estrutura de carbono relativamente pura por remoção de grupos óxidos e de hidrogénio, a elevadas temperaturas. A velocidade de aquecimento utilizada foi de 2 K/min para que não houvesse uma destruição abrupta da estrutura porosa do material.

Para cada um dos sete lotes de xerogel de carbono preparados foi determinado o rendimento no processo de pirólise, tendo sido obtidos os valores apresentados na figura 7.1.

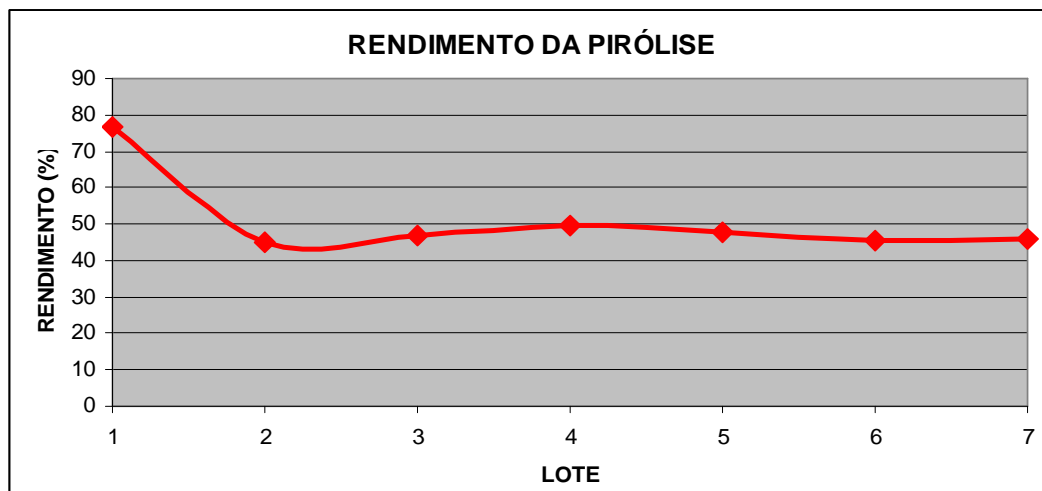


Figura 7.1 – Rendimento da pirólise dos sete lotes produzidos.

Dado que todos os lotes foram preparados tendo por base a mesma receita não seria espectável que o primeiro lote sugerisse um rendimento desfasado dos outros. Contudo, uma possível justificação para a diferença nos rendimentos obtidos nos diferentes lotes poderá ter sido provocada por uma maior ou menor trituração do material antes do passo de pirólise, podendo também durante esta etapa ter sido carbonizada uma parte do material.

Com o intuito de avaliar o rendimento da pirólise utilizando outros métodos, foram realizados ensaios de termogravimetria e calorimetria diferencial de varrimento a duas amostras de dois dos quatro lotes que constituem o lote mistura.

Nas figuras 7.2 e 7.3 são apresentados os termogramas obtidos.

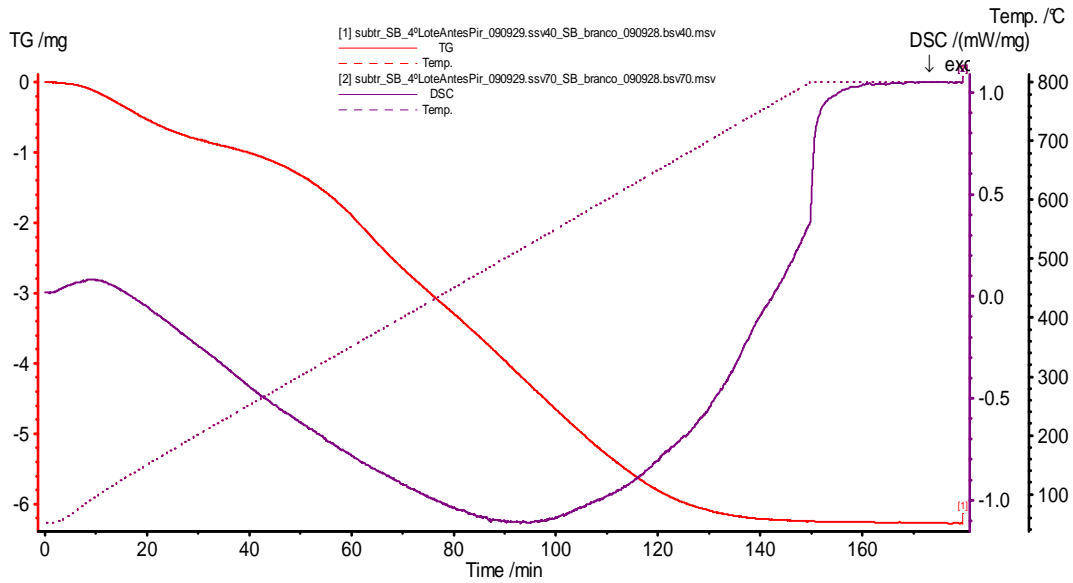


Figura 7.2 – Análise TG/DSC da amostra do Lote 4 ( $m(T_{in}=50^{\circ}\text{C})=15,410\text{mg}$ ).

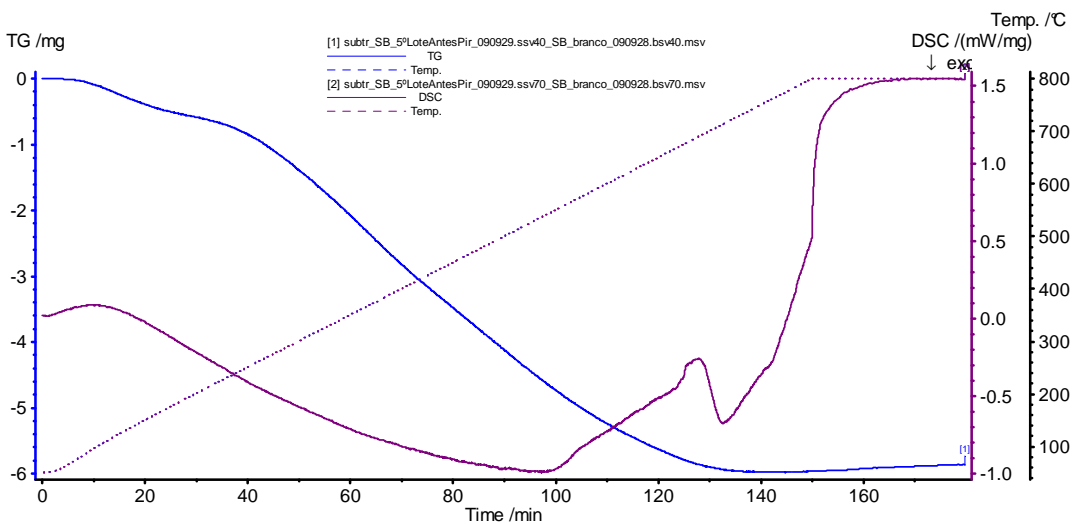


Figura 7.3 - Análise TG/DSC da amostra do Lote 5 ( $m(T_{in}=50^{\circ}\text{C})=14,794\text{mg}$ ).

Fazendo uma análise a estes dois lotes e atendendo a que as amostras testadas pesavam cerca de 15 mg e a perda de massa foi de 6 mg aproximadamente, é possível concluir que o rendimento da pirólise nestes ensaios rondou os 60%.

Provavelmente as diferenças no rendimento entre os ensaios de TG e os ensaios no forno pirolítico estão relacionados com o procedimento realizado na pirólise.

Uma das razões poderá ter sido o facto de no forno pirolítico se colocar uma quantidade de amostra maior do que num ensaio de TG e o controlo de temperatura poder não ser tão eficiente, pois existe uma altura de leito a carbonizar de aproximadamente 10 cm. Além disso, suspeita-se também que, à excepção do 1º lote, o sistema não estaria bem

vedado, o que permitiu a entrada de algum ar durante a carbonização dos restantes lotes, levando a uma deficiente remoção dos grupos óxidos e hidrogénio ainda remanescentes no gel orgânico.

Analisando as figuras 7.2 e 7.3 é possível observar que os patamares não diferem muito, sendo que a maior perda de massa ocorreu até aos 700°C. Provavelmente a primeira perda de massa diz respeito a eliminação de água retida na estrutura do polímero, enquanto os segundos podem estar associados à eliminação dos precursores orgânicos residuais. A perda mais acentuada terá a sua origem na carbonização do próprio material.

Após a etapa da pirólise, parte dos lotes 1, 3 e lote mistura foi oxidada com  $\text{HNO}_3$  5  $\text{molL}^{-1}$ , com o objectivo de obter materiais de carbono com diferentes químicas superficiais.

## 7.2 Caracterização do xerogel de carbono

### 7.2.1 Caracterização textural

A caracterização textural dos lotes de xerogel de carbono foi obtida através das isotérmicas de adsorção de  $N_2$  a 77 K e por determinação do número de iodo. Nas figuras 7.4 a 7.6 são apresentadas as isotérmicas de adsorção dos três primeiros lotes.

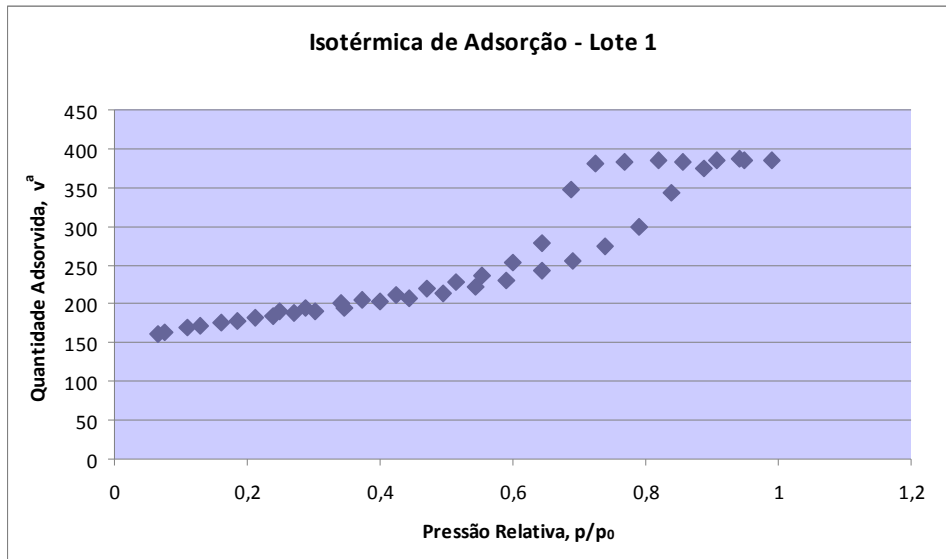


Figura 7.4 – Quantidade de  $N_2$  adsorvida a 77 K ( $cm^3$  PTN/g).

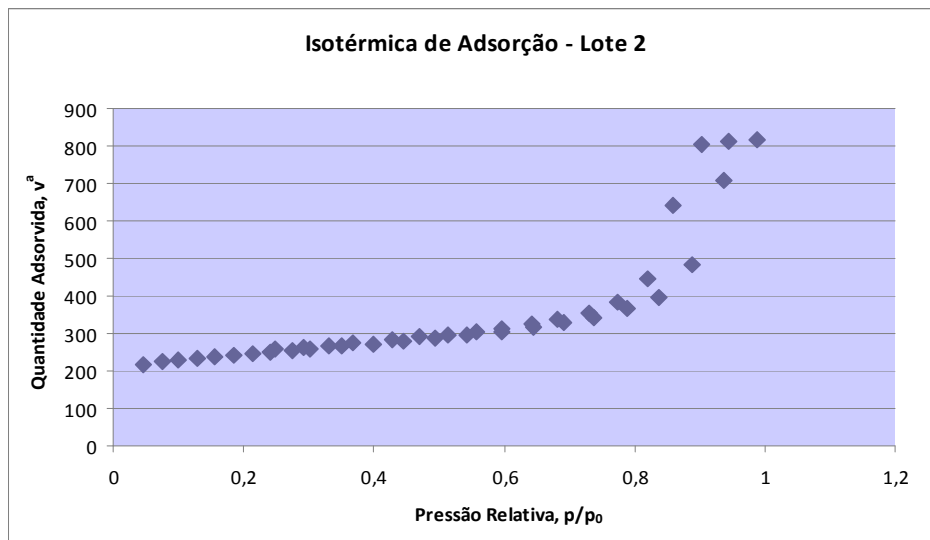


Figura 7.5 – Quantidade de  $N_2$  adsorvida a 77 K ( $cm^3$  PTN/g).

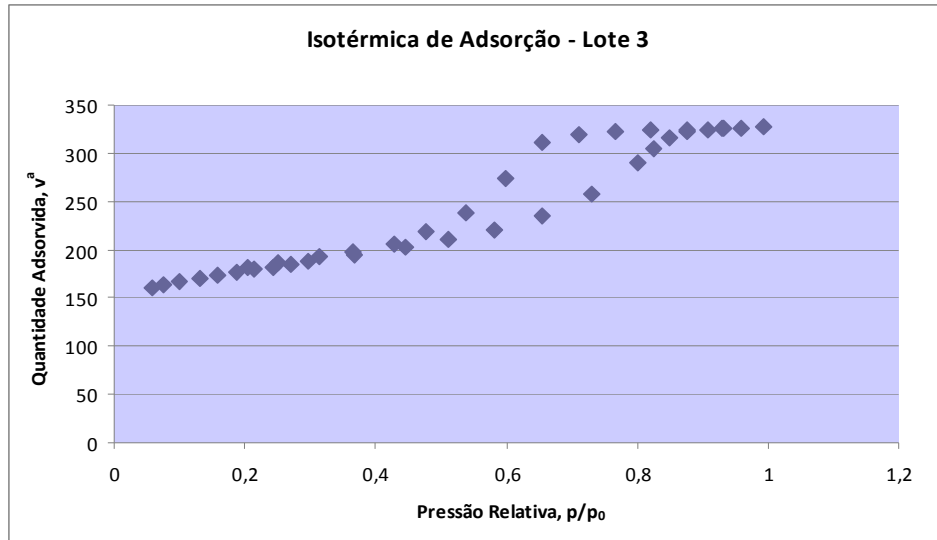


Figura 7.6 – Quantidade de N<sub>2</sub> adsorvida a 77 K (cm<sup>3</sup> PTN/g).

As isotérmicas de adsorção obtidas para os lotes 1, 2 e 3 assemelham-se a isotérmicas do tipo IV, sendo isotérmicas características de sólidos com poros na gama de dimensões dos mesoporos. O ramo inferior da isotérmica representa a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. A histerese observada é característica de sólidos com mesoporos onde ocorre o fenómeno de condensação capilar. Pode verificar-se que a quantidade adsorvida tende para um valor máximo, correspondente ao enchimento completo dos poros com adsorvido no estado líquido. Este valor permite calcular o volume total de poros do sólido.

Dado que as amostras destes materiais de carbono não sofreram qualquer tipo de tratamento após as fases que constituem a sua preparação, estes resultados permitem concluir que as condições de operação, de alguma forma, influenciaram a estrutura final do xerogel.

Um dos factores poderá ter sido o efeito de diluição, isto é, o excesso de um dos reagentes leva ao aumento do tamanho da partícula, aumenta a área superficial do xerogel e tanto aumenta como diminui o volume de poros do xerogel, dependendo do pH. Deve ser realçado que no decorrer deste trabalho experimental uma das condições de operação mais difíceis de controlar foi o valor do pH da solução inicial.

As áreas superficiais específicas dos xerogéis de carbono preparados foram obtidas por aplicação do método BET às isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K.

Foram também realizados ensaios para a determinação das áreas superficiais específicas do xerogel de carbono através do Índice de Iodo.

**Tabela 7.2 – Área específica dos diferentes lotes de xerogel de carbono preparados.**

Lote	Área Específica B.E.T. (m <sup>2</sup> /g)	Área Específica Índice de Iodo (m <sup>2</sup> /g)
1	589	480
2	804	617
3	637	*
Mistura	**	512

Através da análise da tabela anterior, é possível verificar que a área específica do xerogel de carbono determinada pelo método B.E.T. para o lote 2 foi a mais alta, embora todos os valores obtidos se encontrem dentro dos valores referência para este tipo de material (400-1200 m<sup>2</sup>/g). No caso do lote mistura \*\*, não foi possível determinar a área superficial específica deste xerogel de carbono, uma vez que o equipamento que efectua as isotérmicas de adsorção se encontrava fora de serviço, nesta data.

Na primeira fase, correspondente à reacção de polimerização, os factores mais críticos que determinam as características finais do gel de carbono são a concentração do catalisador, o pH do gel e a concentração de sólidos na reacção sol. Além dos factores enumerados podem-se referir também a densidade dos reagentes e os ajustadores do pH da solução inicial.

Uma das possíveis justificações para esta diferença pode então estar relacionada com o valor do pH na fase de polimerização do xerogel, como se pode ver na tabela 7.1.

Normalmente os valores de pH mais usuais para este tipo de material situam-se entre 5,4 e 7,6. Em geral, a área superficial dos xerogéis de carbono de resorcinol-formaldeído pouco depende do pH da solução inicial quando se trata de valores ácidos, mas a um pH superior a 7, esta área diminui significativamente, o que corresponde ao observado na tabela 7.1, onde o lote 1 apresenta um pH mais próximo de 7 do que os outros lotes, sendo também este o lote onde a área superficial é mais baixa.

Além da questão do pH aquando da reacção de polimerização, a área superficial pode também ter sido influenciada por um controlo inadequado das condições de gelação e cura, já que estas fases são fulcrais para permitir a completa reacção de polimerização, promovendo desta forma uma melhor ligação das partículas poliméricas. É de referir que as

etapas de gelação e cura foram realizadas num equipamento adaptado para esta finalidade, podendo ter originado um deficiente controlo das condições.

Analisando os resultados obtidos para as áreas superficiais específicas utilizando o método do Índice de Iodo, verifica-se que os valores deram significativamente inferiores aos obtidos pelo método de B.E.T.. O ensaio do Número de Iodo para o lote 3 \* não foi realizado por falta de massa de xerogel de carbono, enquanto que no caso do lote mistura, em dois dos ensaios realizados, o valor da normalidade do filtrado residual ultrapassou a gama definida pelo método. É de referir que foram realizados dois ensaios para o lote 1, dois ensaios para o lote 2 e quatro ensaios para o lote mistura, estando os resultados individuais evidenciados em anexo.

A diferença observada entre os valores das áreas específicas determinadas pelo método de B.E.T. e pelo Número de Iodo pode estar associada a erros inerentes à determinação por titulação deste último método, apesar de as soluções, quer de tiosulfato de sódio pentahidratado, quer de iodo terem sido preparadas na altura dos ensaios.

Esta diferença pode estar relacionada com possíveis interacções químicas que possam ter ocorrido entre o material de carbono e os reagentes, que poderão ter levado a que a quantidade de iodo adsorvida pelo xerogel de carbono tivesse diminuído, reduzindo a área superficial e desta forma falseado os resultados para esta determinação.

### 7.2.2 Caracterização da química superficial

A caracterização dos grupos funcionais ácidos e básicos existentes à superfície dos lotes de xerogel de carbono foi realizada utilizando o método da Neutralização Selectiva de *Boehm*. Foram realizados ensaios quer em lotes oxidados quer em lotes não oxidados.

A titulação de *Boehm* é frequentemente utilizada para investigar as funcionalidades envolvendo grupos ácidos funcionais (CHO, COOH) e grupos básicos, assim como grupos funcionais de oxigénio existentes em quantidades variadas na superfície de diferentes materiais de carbono.

Tabela 7.3 – Nº de Acidez dos diferentes lotes de xerogel de carbono.

Lote	Massa Média de Xerogel (g)	Nº Acidez Médio ( $\mu\text{mol/g}$ )
1º Lote Oxidado 6 horas	0,2514	487
1º Lote Não Oxidado*	0,2604	151
2º Lote Não Oxidado	0,2660	215
2º Lote Não Oxidado†	0,2584	158
3º Lote Oxidado 6 horas	0,2559	916
3º Lote Não Oxidado	0,2534	207
Lote Mistura Oxidado 12 horas	0,2512	800
Lote Mistura Oxidado 6 horas	0,2539	767
Lote Mistura Não Oxidado	0,2576	228

Pela análise da tabela anterior, é visível, que dentro do mesmo lote, a diferença entre as amostras oxidadas e as não oxidadas, em termos de acidez é significativa, sendo que as amostras não oxidadas, apresentam um número de acidez inferior.

\* A bureta utilizada foi de 10mL.

† A bureta utilizada foi de 10mL.

No lote mistura, ao contrário do esperado, a diferença em termos de acidez para as amostras oxidadas durante 6 horas e 12 horas não foi significativa, obtendo-se até uma diferença quase desprezável. Uma possível justificação para este resultado poderá ter sido uma deficiente interacção entre o material de carbono e o ácido nítrico.

O lote dois, o único lote não oxidado, tem quase sempre o maior valor de acidez, em comparação com as amostras não oxidadas dos outros lotes.

Em termos da caracterização dos grupos básicos do xerogel de carbono, foi somente realizada a Neutralização Selectiva de Boehm para o lote mistura, amostras oxidadas e não oxidadas. Os resultados estão evidenciados na tabela 7.4.

**Tabela 7.4 – Basicidade do lote mistura de xerogel de carbono.**

<b>Lote</b>	<b>Massa de Xerogel (g)</b>	<b>Basicidade Média (<math>\mu\text{mol/g}</math>)</b>
<b>Lote Mistura Oxidado 12 horas</b>	0,2512	16
<b>Lote Mistura Oxidado 6 horas</b>	0,2565	178
<b>Lote Mistura Não Oxidado</b>	0,2595	706

Como seria de esperar, a basicidade das amostras oxidadas com ácido nítrico apresenta valores inferiores ao da amostra não oxidada.

Dado que a amostra de xerogel foi oxidada 12 horas seria de esperar que a quantidades de grupos básicos à sua superfície fosse reduzida significativamente, havendo um aumento sim, de grupos ácidos. De facto, como se pode observar pela tabela 7.4 esta amostra de xerogel apresenta um valor muito baixo de basicidade, mas significativamente diferente do valor obtido para a amostra oxidada 6 horas. Esta diferença de valores ao nível da basicidade deveria representar o mesmo grau de acréscimo para o caso da acidez entre as mesmas amostras, o que na realidade não aconteceu, provavelmente devido a uma deficiente interacção do xerogel com o ácido nítrico.

Foram ainda realizados ensaios de TPD, com o objectivo de analisar os grupos funcionais de oxigénio, pela decomposição térmica em CO e CO<sub>2</sub> de uma amostra do lote três oxidado durante 6 horas, assim como do lote mistura, oxidado durante 6 e 12 horas e ainda uma amostra de não oxidado.

Nas figuras 7.7 a 7.10 são apresentados os espectros de dessorção de CO<sub>2</sub> e de CO obtidos.

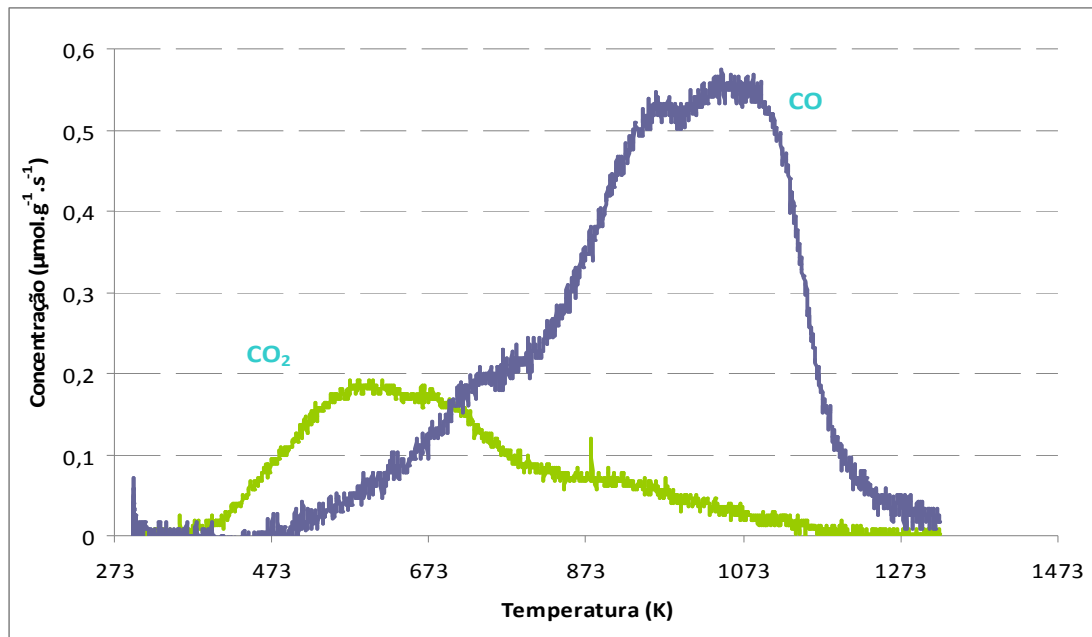


Figura 7.7 – Análise por TPD do 3º Lote Oxidado durante 6 horas.

Pela análise da figura 7.7 é possível ver dois picos de CO<sub>2</sub> que resultam da decomposição de ácidos carboxílicos a baixas temperaturas ( $\pm 520\text{K}$ ,  $\pm 673\text{K}$ , respectivamente), assim como dois picos de CO, o primeiro deles por volta dos 900K, que corresponde à decomposição dos grupos fenólicos e o segundo pico, relativo à decomposição dos grupos carbonilo próximo dos 1100K.

As três figuras seguintes representam os espectros de TPD para o xerogel de carbono do lote mistura, antes e após tratamento de oxidação com HNO<sub>3</sub>.

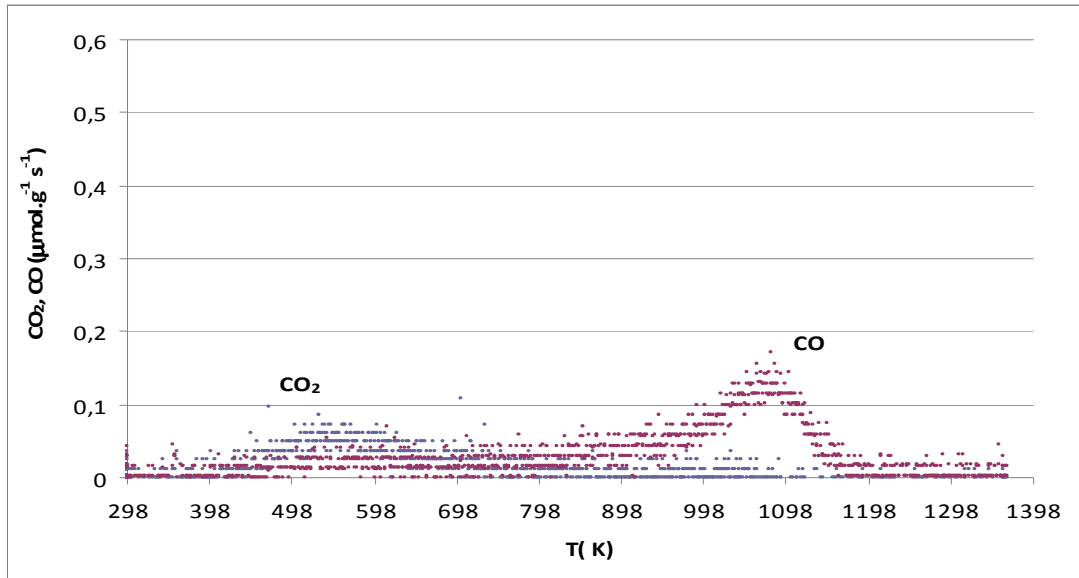


Figura 7.8 – Análise por TPD do Lote Mistura Não Oxidado.

Neste caso é possível observar um pico de  $\text{CO}_2$  que resulta da decomposição de ácidos carboxílicos a cerca de 500K, e dois picos de  $\text{CO}$ , sendo que o primeiro corresponde à decomposição dos grupos fenólicos por volta dos 900K e o segundo pico, relativo à decomposição dos grupos carbonilo próximo dos 1100K.

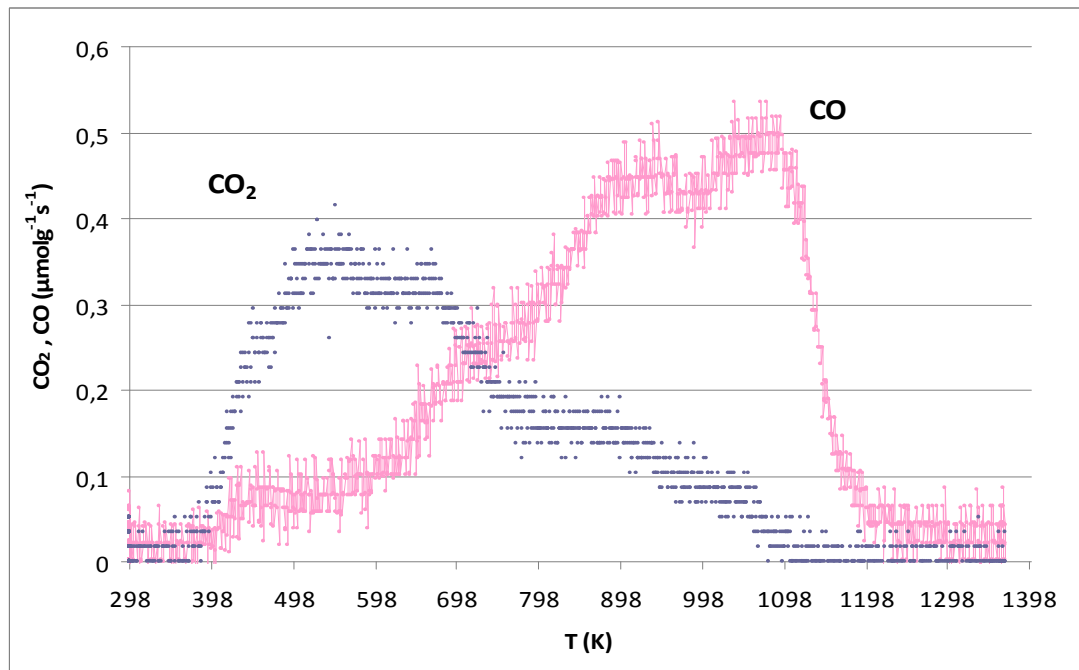


Figura 7.9 – Análise por TPD do Lote Mistura Oxidado durante 6 horas.

Pelas figuras 7.9 e 7.10 é possível observar dois picos de  $\text{CO}_2$  que resultam da decomposição de ácidos carboxílicos a baixas temperaturas ( $\pm 520\text{K}$ ,  $\pm 673\text{K}$ , respectivamente), assim como dois picos de  $\text{CO}$ , o primeiro deles por volta dos  $900\text{K}$ , que corresponde à decomposição dos grupos fenólicos e o segundo pico, relativo à decomposição dos grupos carbonilo próximo dos  $1100\text{K}$ . Além disso, na figura 7.10 é ainda visível a decomposição dos grupos anidridos carboxílicos pela existência de um pico claramente definido por volta dos  $900\text{K}$ .

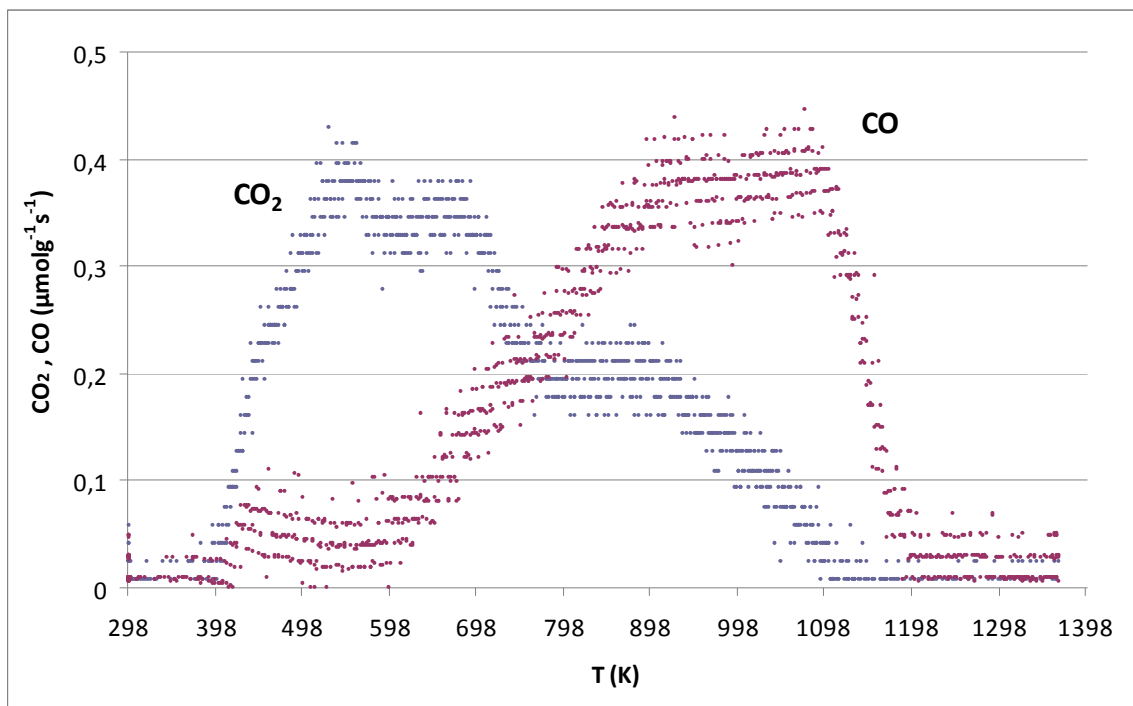


Figura 7.10 – Análise por TPD do Lote Mistura Oxidado durante 12 horas.

Nas três figuras anteriores, um aumento na quantidade dos grupos superficiais de oxigênio é evidenciado pelo aumento dos picos de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ .

Mais uma vez é visível nestas figuras que a diferença entre o lote mistura oxidado durante 6 horas e o de 12 horas é praticamente desprezável, conforme se constatou pelo cálculo do número de acidez pela neutralização selectiva de *Boehm*. Uma possível justificação para este resultado poderá novamente ter sido uma deficiente interacção entre o material de carbono e o ácido nítrico.

Pode também ser observado pelas três figuras anteriores que o aumento dos picos de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  é mais acentuado nos lotes que sofreram oxidação com ácido nítrico, permitindo concluir que existe então uma maior quantidade de grupos oxigênio à superfície do xerogel de carbono, nesses lotes com maior carácter ácido.

Tendo em conta o carácter ácido, principalmente do lote mistura oxidado 12 horas, resolveu-se utilizá-lo como catalisador para a produção de biodiesel.

### 7.3 Testes catalíticos de produção de biodiesel

Foram realizados ensaios catalíticos para a produção de biodiesel utilizando somente lotes de catalisador que sofreram oxidação com ácido nítrico, nomeadamente o lote 1 oxidado 6 horas e o lote mistura oxidado 12 horas.

Apesar de terem sido realizados 5 ensaios, os resultados obtidos foram nulos.

Somente no caso do lote mistura oxidado 12 horas, com uma razão mássica óleo:catalisador de 5, temperatura e tempo de reacção na ordem dos 353K e 64 horas, respectivamente, se observou no final, a formação de duas fases distintas, mas que após a análise da fase menos densa se veio a constatar não se tratar de biodiesel.

Em alguns destes ensaios o fracasso foi devido a fuga de metanol, principalmente nos ensaios efectuados no reactor Parr.

Outra razão que poderá ter influenciado estes resultados poderá ter sido a fraca agitação mecânica aquando dos ensaios efectuados no banho termostaticado.

A escolha das condições de reacção para a catálise heterogénea com este tipo de material poderá também não ter sido a mais indicada. Pelo facto de não existirem trabalhos com a utilização destes materiais como catalisadores, foram utilizadas condições experimentais de reacção de outros catalisadores, provavelmente pouco adequadas, dada a especificidade dos xerogéis de carbono.

Muito provavelmente as condições de temperatura utilizadas também não foram as mais indicadas dado que se trabalhou com valores inferiores a 100°C, podendo ser temperaturas de reacção demasiado baixas para este tipo de material.

Ao nível do catalisador, os lotes de xerogel de carbono oxidados que foram utilizados para estes ensaios catalíticos poderão não ter tido as características adequadas que fariam deles óptimos catalisadores para a produção de biodiesel. Possivelmente, o tipo e quantidade de grupos funcionais introduzidos no xerogel não possuiriam acidez suficiente para permitir uma catálise heterogénea efectiva.

De uma forma geral, considera-se que não terá havido a melhor exploração ao nível das condições experimentais para a produção de biodiesel, utilizando este tipo de material de carbono, como catalisador.

## 8 Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

Pela análise dos primeiros resultados, conclui-se que a reacção de adição entre o resorcinol e o formaldeído, que ocorre na etapa de polimerização, é uma das condições mais importantes de operação a ter em conta, já que desta depende o pH da solução e este influencia por sua vez as propriedades finais, principalmente ao nível da textura do xerogel. A etapa da cura é também considerada uma etapa importante na preparação do xerogel pois permite a formação de ligações entre as partículas aglomeradas de polímero, obtendo-se a forma sólida final do xerogel de carbono.

Ao nível da etapa da pirólise, o melhor rendimento obtido foi o do primeiro lote, com 76,6%, enquanto os rendimentos para os restantes lotes rondaram os 45%.

No que diz respeito à caracterização textural do xerogel, as isotérmicas de adsorção obtidas para os primeiros três lotes assemelham-se ao tipo IV das isotérmicas de adsorção, sendo este tipo característico de sólidos mesoporosos.

Para o cálculo das áreas superficiais específicas do xerogel de carbono, o lote com maior área determinada foi o lote número dois ( $803 \text{ m}^2/\text{g}$  – B.E.T.). Fazendo a mesma análise, mas pelo método do Índice de Iodo, novamente o lote número dois apresenta maior área superficial específica ( $617 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Quanto à caracterização da química superficial do xerogel, é possível verificar que a diferença do número de acidez entre as amostras oxidadas e não oxidadas do mesmo lote é significativa - o lote três por exemplo apresentou um número de acidez próximo dos  $900 \mu\text{mol/g}$  para a sua amostra oxidada 6 horas enquanto a não oxidada rondou os  $200 \mu\text{mol/g}$  - o que permite afirmar que a oxidação do material de carbono incrementa a concentração de grupos oxigénio à superfície do xerogel.

Nos ensaios de TPD efectuados, foi possível a observação de libertação de CO e CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas, correspondendo à decomposição térmica, nomeadamente de grupos carboxílicos, fenólicos, carbonilos e anidridos carboxílicos.

Mais uma vez foi visível, em comparação com os valores de acidez obtidos por Neutralização Selectiva de Boehm, que a diferença entre o lote mistura oxidado durante 6 horas e o de 12 horas é praticamente desprezável.

Todos os resultados obtidos no decorrer deste trabalho, permitem concluir de alguma forma que as condições de operação influenciaram a estrutura final do xerogel de carbono.

Sugere-se para trabalhos futuros, que na fase de preparação do xerogel, haja um maior e melhor controlo das condições de operação, com o objectivo de obter o material de carbono com óptimas propriedades químicas e texturais para aplicação em catálise heterogénea na produção de biodiesel.

Apesar de terem sido realizados alguns ensaios para a produção de biodiesel os resultados obtidos foram nulos. A escolha das condições de reacção para a catálise heterogénea com este tipo de material poderá não ter sido a mais indicada, assim como a quantidade e o tipo de grupos funcionais introduzidos no catalisador não terem acidez suficiente para permitir uma catálise efectiva.

De uma forma geral, considera-se que não terá havido a melhor exploração ao nível das condições experimentais para a produção de biodiesel, utilizando este tipo de material de carbono, como catalisador.

Sugere-se a produção de Biodiesel com os outros lotes preparados, quer os que sofreram oxidação, quer os originais, em particular o lote dois por ter sido aquele que apresentou maior área superficial específica, sendo considerado teoricamente, o lote de xerogel de carbono em melhores condições para a aplicação em catálise. Sugere-se ainda um estudo mais aprofundado de outras condições para a reacção de transesterificação, utilizando este tipo de material como catalisador.

## 9 Bibliografia

- [1] – Caetano, F.; “A crise do petróleo e os preços dos combustíveis”; INGENIUM, Maio/Junho 2008; II Série; Número 105; pág. 22-23
- [2] – [www.eq.ufrj.br/posgraduacao/aulas/suely/2006/aula4\\_biodiesel.ppt](http://www.eq.ufrj.br/posgraduacao/aulas/suely/2006/aula4_biodiesel.ppt) - Acesso em 12 de Agosto de 2008
- [3] - [www.madrimasd.org/.../biblioteca/Publicacion/doc/VT/vt4\\_Biocarburantes\\_liquidos\\_biodiesel\\_y\\_bioetanol.pdf](http://www.madrimasd.org/.../biblioteca/Publicacion/doc/VT/vt4_Biocarburantes_liquidos_biodiesel_y_bioetanol.pdf) - Acesso em 12 de Agosto de 2008
- [4] – Korus, R. A.; Hoffman, D. S.; Bam, N.; Peterson, C. L.; Drown, D. C.; Transesterification Process to Manufacture Ethyl Ester of Rape Oil; Department of Chemical Engineering; University of Idaho; Moscow; ID 83843 (versão PDF do documento descarregada em 30 de Maio de 2008)
- [5] – Queiroz, A. A. A.; Capaz, R. S.; Metanólise do Óleo de Soja sob Catálise Heterogênea por Suporte Nanoestruturado; Itajubá-MG, CEP 37500-903; <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/38.pdf>; (versão PDF do documento descarregada em 12 de Agosto de 2008)
- [6] – Di Serio, M.; Tesser, R.; Pengmei, L.; Santacesaria, E.; 2008; Heterogenous Catalysts for Biodiesel Production; Energy & Fuels; 22; 207-217
- [7] – Yuan, H.; Yang, B. L.; Zhu, G. L.; 2009; Synthesis of Biodiesel Using Microwave Absorption Catalysts; Energy & Fuels; 23; 548-552
- [8] – Angelo C. Pinto; Lilian L. N. Guarieiro; Michelle J. C. Rezende; Núbia M. Ribeiro; Ednildo A. Torres; Wilson A. Lopes; Pedro A. de P. Pereira; Jailson B. de Andrade; Nov./Dec. 2005; “Biodiesel: an overview”; Journal of the Brazilian Chemical Society, vol. 6 no. 6b São Paulo; doi: 10.1590/S0103-50532005000800003
- [9] – Schuchardt, Ulf; Garcia, Camila M.; Teixeira, Sérgio, Marciniuk, Letícia L.; Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel por catálise ácida; <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/primas36.pdf> (Versão PDF descarregada em 8 de Novembro de 2009)
- [10] – Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.; Suwannakarn, K.; Bruce, D.; Goodwin Jr, J.; Novembro 2004; Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis; American Chemical Society
- [11] – Per Stoltze; Introduction to heterogeneous catalysis; Department of Chemistry and Applied Engineering Science; Aalborg University  
Introduction\_to\_Heterogeneous\_Catalysis(2).PDF – Acesso em 10 de Fevereiro de 2009
- [12] – Figueiredo, J. L.; Ramôa Ribeiro, F.; *Catálise Heterogênea*; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989

- [13] – <https://dspace.ist.utl.pt/.../Capt%205%20-0Caracterização%20de%20Catalisadores.doc> – Acesso em 10 de Fevereiro de 2009
- [14] – <http://www.unb.br/iq/lqç/Joao/iqs/adsorcao.pdf> - Acesso em 12 de Setembro de 2008
- [15] – Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S.; Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno; Química Nova vol.24 no.6 São Paulo Nov./Dec. 2001; DOI: 10.1590/S0100-40422001000600019; [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422001000600019](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000600019) – Acesso em 12 de Setembro de 2008
- [16] – J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão; Setembro 1998; Modification of the surface chemistry of activated carbons; Carbon 37 (1999) 1379-1389
- [17] – [www.oviedo.es/personales/carbon/GELES/GELES.htm](http://www.oviedo.es/personales/carbon/GELES/GELES.htm) - Acesso em 15 de Maio de 2008
- [18] – David Langohr; A study on hydrogen storage through adsorption in nanostructured carbons; These pour obtenir le grade de Docteur de l'Ecole des Mines de Paris Spécialité "Energétique"; Octobre 2004
- [19] – Al-Muhtaseb Shaheen A.; Rittet James A.; 2003; Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels; Advanced Materials; Wiley, vol. 15, nº2, pp. 101-114

## 10 Anexos

### **Anexo I - Procedimento experimental para determinação do Número de Iodo**

Os ensaios para a determinação do Número de Iodo seguiram os procedimentos indicados na Norma ASTM D 4607, (Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon).

Para este ensaio os reagentes utilizados foram: ácido clorídrico 5% em peso, tiosulfato de sódio 0,1N – FIXANALA, solução de iodo 0,1N – NORMEX – e solução indicadora de amido.

Este método consiste em moer uma pequena quantidade de xerogel de carbono e colocá-la numa estufa durante 24h, sendo de seguida transferida para um exsiccador.

Pesou-se cerca de 1,000g de carbono e colocou-se num balão Erlenmeyer com 10 mL de HCl, misturando-se e aquecendo durante aproximadamente 30 segundos.

Depois de arrefecer adicionou-se 100,00 mL de solução de iodo 0,1N, fechou-se o balão e agitou-se vigorosamente durante 30 segundos. Imediatamente a seguir filtrou-se por gravidade, descartando-se os primeiros 20 a 30 mL do filtrado.

Titulou-se de seguida 50,00 mL do filtrado com solução de tiosulfato de sódio 0,1N até a cor amarela desaparecer. Adicionou-se cerca de 1 mL de solução de amido e continuou-se a titulação até o indicador azul desaparecer.

## Anexo II - Resumo dos rendimentos da pirólise para os diferentes lotes

Na tabela seguinte estão sintetizados os rendimentos obtidos para cada um dos lotes na etapa da pirólise.

Tabela 10.1 – Rendimento da pirólise para os lotes produzidos.

Lote	Massa antes da pirólise (g)	Massa após pirólise (g)	Rendimento (%)
1	21,4081	16,4024	76,6
2	22,9790	10,2936	44,8
3	21,6031	10,1246	46,9
4	25,0310	12,4473	49,7
5	23,1760	11,0358	47,6
6	23,8797	10,8073	45,3
7	22,7725	10,4479	45,9

## Anexo III – Exemplo de cálculo para o rendimento da pirólise

O exemplo de cálculo que se segue aplica-se ao rendimento da pirólise do lote 3.

$$\eta (\%) = \frac{\text{Massa Final}}{\text{Massa Inicial}} * 100$$

$$\eta (\%) = \frac{10.1246}{21.6031} * 100$$

$$\eta (\%) = 46.9\%$$

## Anexo IV - Resumo da determinação dos grupos funcionais oxigénio do xerogel de carbono pelo método da Neutralização Selectiva de *Boehm*

Nas tabelas seguintes encontram-se resumidos os valores obtidos no cálculo do número de acidez dos diferentes lotes de xerogel de carbono.

Na tabela 10.2 são referidos os valores exactos de concentrações de hidróxido de sódio e ácido clorídrico utilizadas nos ensaios para a determinação do número de acidez do xerogel. De referir que os diversos ensaios realizados não foram efectuados todos na mesma altura e como tal houve necessidade de preparar novas soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, tendo sempre o cuidado de as padronizar.

Tabela 10.2- Concentração de NaOH e HCl utilizada nos ensaios de acidez.

Lote	[NaOH] (mol/L)	[HCl] (mol/L)
1 – Não Oxidado	0,0254	0,0287
1 – Oxidado	0,0250	0,0287
2 – Não Oxidado (Bureta 10 mL)	0,0254	0,0287
2 – Não Oxidado	0,0254	0,0287
3 – Não Oxidado	0,0254	0,0287
3 – Oxidado	0,0254	0,0287
Mistura – Não Oxidado	0,0269	0,0248
Mistura – Oxidado 6 horas	0,0269	0,0248
Mistura – Oxidado 12 horas	0,0270	0,0254

Tabela 10.3 - Acidez do xerogel de carbono do lote 1.

Lote	Matraz	Ensaio	Massa de Catalisador (g)	V. HCl (mL)	$[NaOH]_f$ (mol/L)	n (OH <sup>-</sup> ) inicial (mmol)	n (OH <sup>-</sup> ) final (mmol)	n (OH <sup>-</sup> ) (mmol)	Acidez mmol/g amostra
1 – Não Oxidado	1	1	0,2624	4,20	0,0241	0,6350	0,6027	0,0323	0,123
		2		4,20	0,0241	0,6350	0,6027	0,0323	0,123
		3		4,20	0,0241	0,6350	0,6027	0,0323	0,123
<b>Acidez Média</b>									<b>0,123</b>
1 – Não Oxidado	2	1	0,2584	4,10	0,0235	0,6350	0,5884	0,04665	0,181
		2		4,10	0,0235	0,6350	0,5884	0,04665	0,181
		3		4,10	0,0235	0,6350	0,5884	0,04665	0,181
<b>Acidez Média</b>									<b>0,181</b>
1 – Oxidado 6 horas	1	1	0,2507	3,60	0,0207	0,6260	0,5175	0,1075	0,429
	2		0,2508	3,60	0,0195	0,6250	0,4875	0,1375	0,548
	3		0,2526	3,60	0,0201	0,6250	0,5025	0,1225	0,485
<b>Acidez Média</b>									<b>0,487</b>

Tabela 10.4 - Acidez do xerogel de carbono do lote 2.

Lote	Matraz	Ensaio	Massa de Catalisador (g)	V. HCl (mL)	$[NaOH]_f$ (mol/L)	n (OH <sup>-</sup> ) inicial (mmol)	n (OH <sup>-</sup> ) final (mmol)	n (OH <sup>-</sup> ) (mmol)	Acidez mmol/g amostra
2 – Não Oxidado (Bureta 10 mL)	1	1	0,2652	4,20	0,0241	0,6350	0,6027	0,0323	0,122
		2		4,20	0,0241	0,6350	0,6027	0,0323	0,122
		3		4,15	0,0238	0,6350	0,5955	0,0395	0,149
<b>Acidez Média</b>								<b>0,131</b>	
2 – Não Oxidado (Bureta 10 mL)	2	1	0,2516	4,10	0,0235	0,6350	0,5884	0,0467	0,185
		2		4,10	0,0235	0,6350	0,5884	0,0467	0,185
		3		4,10	0,0235	0,6350	0,5884	0,0467	0,185
<b>Acidez Média</b>								<b>0,185</b>	
2 – Não Oxidado	1	1	0,2789	4,00	0,0229	0,6350	0,5725	0,0625	0,224
	2		0,2678	4,00	0,0229	0,6350	0,5725	0,0625	0,233
	3		0,2533	4,10	0,0235	0,6350	0,5875	0,0475	0,187
<b>Acidez Média</b>								<b>0,215</b>	

Tabela 10.5 - Acidez do xerogel de carbono do lote 3.

Lote	Matraz	Ensaio	Massa de Catalisador (g)	V. HCl (mL)	$[NaOH]_f$ (mol/L)	n (OH <sup>-</sup> ) inicial (mmol)	n (OH <sup>-</sup> ) final (mmol)	n (OH <sup>-</sup> ) (mmol)	Acidez mmol/g amostra
3 – Não Oxidado	1	1	0,2546	4,10	0,0235	0,635	0,5875	0,0475	0,187
	2		0,2549	4,10	0,0235	0,635	0,5875	0,0475	0,186
	3		0,2508	4,00	0,0229	0,635	0,5725	0,0625	0,249
<b>Acidez Média</b>									<b>0,207</b>
3 – Oxidado	2	1	0,2498	3,10	0,0178	0,6457	0,445	0,2010	0,805
		2	0,2540	2,80	0,0160	0,6457	0,400	0,2457	0,967
		3	0,2640	2,70	0,0155	0,6457	0,387	0,2580	0,977
<b>Acidez Média</b>									<b>0,916</b>

Tabela 10.6 – Acidez do xerogel de carbono do lote mistura.

Lote	Matraz	Ensaio	Massa de Catalisador (g)	V. HCl (mL)	$[NaOH]_f$ (mol/L)	n (OH <sup>-</sup> ) inicial (mmol)	n (OH <sup>-</sup> ) final (mmol)	n (OH <sup>-</sup> ) (mmol)	Acidez mmol/g amostra
Mistura – Não Oxidado	1	1	0,2565	5,00	0,0248	0,6725	0,6200	0,0525	0,205
		2		4,90	0,0243	0,6725	0,6076	0,0649	0,253
		3		4,90	0,0243	0,6725	0,6076	0,0649	0,253
<b>Acidez Média</b>									<b>0,237</b>
Mistura – Não Oxidado	2	1	0,2586	5,00	0,0248	0,6725	0,6200	0,0525	0,203
		2		5,10	0,0253	0,6725	0,6324	0,0401	0,155
		3		5,00	0,0248	0,6725	0,6200	0,0525	0,203
<b>Acidez Média</b>									<b>0,187</b>
Mistura – Oxidado 6 horas	1	1	0,2536	3,80	0,0188	0,6725	0,4712	0,2013	0,794
		2		3,90	0,0193	0,6725	0,4836	0,1889	0,745
		3		3,95	0,0191	0,6725	0,4774	0,1951	0,769
<b>Acidez Média</b>									<b>0,769</b>
Mistura – Oxidado 6 horas	2	1	0,2542	3,85	0,0191	0,6725	0,4774	0,1951	0,768
		2		3,90	0,0193	0,6725	0,4836	0,1889	0,743
		3		3,90	0,0193	0,6725	0,4836	0,1889	0,743
<b>Acidez Média</b>									<b>0,751</b>

Lote	Matraz	Ensaio	Massa de Catalisador (g)	V. HCl (mL)	$[NaOH]_f$ (mol/L)	n (OH <sup>-</sup> ) inicial (mmol)	n (OH <sup>-</sup> ) final (mmol)	n (OH <sup>-</sup> ) (mmol)	Acidez mmol/g amostra
Mistura – Oxidado 12 horas	1	1	0,2522	3,95	0,0201	0,6750	0,5017	0,1734	0,687
		2		3,90	0,0198	0,6750	0,4953	0,1797	0,713
		3		3,90	0,0198	0,6750	0,4953	0,1797	0,713
<b>Acidez Média</b>									<b>0,704</b>
Mistura – Oxidado 12 horas	2	1	0,2502	3,55	0,0180	0,6750	0,4509	0,2242	0,896
		2		3,60	0,0183	0,6750	0,4572	0,2178	0,871
		3		3,55	0,0180	0,6750	0,4509	0,2242	0,896
<b>Acidez Média</b>									<b>0,887</b>

Na tabela 10.7 são referidos os valores exactos de concentrações de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico utilizadas nos ensaios para a determinação da basicidade para o lote mistura de xerogel.

**Tabela 10.7- Concentração de NaOH e HCl utilizada nos ensaios de acidez.**

Lote	$[NaOH]$ (mol/L)	$[HCl]$ (mol/L)
Mistura – Não Oxidado	0,0262	0,0254
Mistura – Oxidado 6 horas	0,0262	0,0254
Mistura – Oxidado 12 horas	0,0270	0,0254

Tabela 10.8 – Basicidade do xerogel de carbono do lote Mistura.

Lote	Matraz	Ensaio	Massa de Catalisador (g)	V. NaOH (mL)	$[HCl]_f$ (mol/L)	n (H <sup>+</sup> ) inicial (mmol)	n (H <sup>+</sup> ) final (mmol)	n (H <sup>+</sup> ) (mmol)	Basicidade mmol/g amostra
Mistura – Não Oxidado	1	1	0,2595	3,40	0,0178	0,6350	0,4454	0,1896	0,731
		2		3,50	0,0183	0,6350	0,4585	0,1765	0,680
		3		3,50	0,0183	0,6350	0,4585	0,1765	0,680
<b>Basicidade Média</b>									<b>0,697</b>
Mistura – Não Oxidado	2	1	0,2595	3,40	0,0178	0,6350	0,4454	0,1896	0,731
		2		3,40	0,0178	0,6350	0,4454	0,1896	0,731
		3		3,50	0,0183	0,6350	0,4585	0,1765	0,680
<b>Basicidade Média</b>									<b>0,714</b>
Mistura – Oxidado 6 horas	1	1	0,2554	4,50	0,0236	0,6350	0,5895	0,0455	0,178
		2		4,50	0,0236	0,6350	0,5895	0,0455	0,178
		3		4,60	0,0241	0,6350	0,6026	0,0324	0,127
<b>Basicidade Média</b>									<b>0,161</b>
Mistura – Oxidado 6 horas	2	1	0,2575	4,50	0,0236	0,6350	0,5895	0,0455	0,177
		2		4,50	0,0236	0,6350	0,5895	0,0455	0,177
		3		4,40	0,0231	0,6350	0,5764	0,0586	0,228
<b>Basicidade Média</b>									<b>0,194</b>

Lote	Matraz	Ensaio	Massa de Catalisador (g)	V. NaOH (mL)	$[HCl]_f$ (mol/L)	n (H <sup>+</sup> ) inicial (mmol)	n (H <sup>+</sup> ) final (mmol)	n (H <sup>+</sup> ) (mmol)	Basicidade mmol/g amostra
Mistura – Oxidado 12 horas	1	1	0,2518	4,70	0,0254	0,6350	0,6345	0,0005	0,002
		2		4,65	0,0251	0,6350	0,6278	0,0073	0,029
		3		4,70	0,0254	0,6350	0,6345	0,0005	0,002
<b>Basicidade Média</b>									<b>0,011</b>
Mistura – Oxidado 12 horas	2	1	0,2506	4,65	0,0251	0,6350	0,6278	0,00725	0,029
		2		4,70	0,0254	0,6350	0,6345	0,0005	0,002
		3		4,65	0,0251	0,6350	0,6278	0,00725	0,029
<b>Basicidade Média</b>									<b>0,020</b>

## Anexo V - Resumo dos Índices de lodo para os diferentes lotes

Na tabela seguinte estão evidenciados os Índices de lodo obtidos para os lotes de xerogel de carbono.

Tabela 10.9 – Resumo do Índice de lodo para os diferentes ensaios realizados.

Lote	Ensaio	Massa de xerogel (g)	Volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (mL)	C	D	Índice de lodo
1	A	1,2990	19,4	0,0396	Fora	0
	B	1,6922	15,0	0,0306	0,9363	480,0
2	A	1,5665	11,4	0,0233	0,9763	604,5
	B	1,6740	9,0	0,0184	1,0500	629,6
Mistura	A	1,4346	26,4	0,0539	Fora	0
	B	1,7474	23,4	0,0477	Fora	0
	C	2,0618	9,3	0,0189	1,0113	505,1
	D	1,9125	10,4	0,0212	0,9925	518,2

## Anexo VI - Exemplo de cálculo para a determinação das áreas superficiais específicas dos lotes de xerogel de carbono

Tabela 10.10 – Valores de pressão relativa e quantidade adsorvida de gás para o lote 1.

$p/p_0$	$v^a$ (cm <sup>3</sup> /g)	$p/p_0$	$v^a$ (cm <sup>3</sup> /g)	$p/p_0$	$v^a$ (cm <sup>3</sup> /g)	$p/p_0$	$v^a$ (cm <sup>3</sup> /g)
6,59E-02	161,05	3,47E-01	195,39	8,38E-01	343,27	6,89E-01	348,32
7,46E-02	163,79	4,00E-01	202,57	8,88E-01	373,64	6,44E-01	278,13
1,09E-01	168,73	4,44E-01	207,30	9,50E-01	384,71	5,99E-01	252,51
1,30E-01	171,47	4,95E-01	214,17	9,89E-01	385,70	5,54E-01	236,72
1,61E-01	175,33	5,43E-01	221,57	9,41E-01	386,50	5,14E-01	227,27
1,85E-01	178,32	5,91E-01	229,98	9,07E-01	385,54	4,71E-01	219,15
2,12E-01	181,21	6,44E-01	241,94	8,56E-01	384,03	4,25E-01	211,33
2,40E-01	184,14	6,90E-01	254,38	8,20E-01	384,56	3,72E-01	204,48
2,72E-01	187,65	7,39E-01	274,42	7,69E-01	382,90	3,41E-01	200,61
3,02E-01	190,81	7,90E-01	298,90	7,26E-01	380,51	2,89E-01	194,25
						2,49E-01	190,34

$$\frac{p}{n^a(p_0-p)} = \frac{1}{n^a_m * c} + \frac{c-1}{n^a_m * c} * (p/p_0)$$

Tabela 10.11 – Dados necessários para o cálculo da área específica do lote 1.

$p/p_0$	$v^a$ (cm <sup>3</sup> /g)	$(p/p_0)/v^a * (1-(p/p_0))$
1,09E-01	168,73	7,22E-04
1,30E-01	171,47	8,74E-04
1,61E-01	175,33	1,09E-03
1,85E-01	178,32	1,28E-03
2,12E-01	181,21	1,49E-03
2,40E-01	184,14	1,71E-03

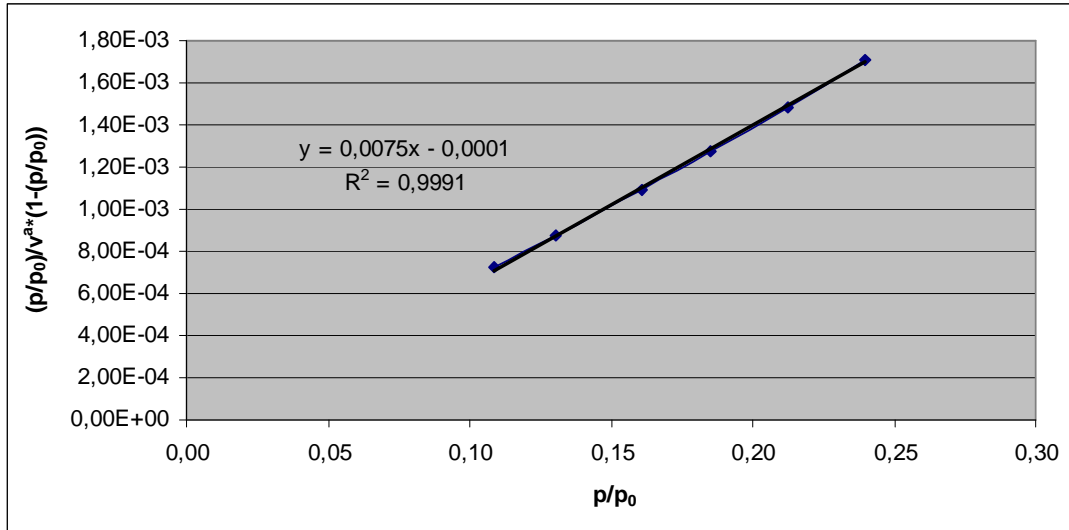
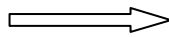


Figura 10.1 – Relação que permite determinar a área específica para o lote 1.

$$\text{Declive} = \frac{c-1}{v^a m^* c} 0,0075$$



$$c = -74$$

$$\text{Ordenada na origem} = \frac{1}{v^a m^* c} = -1E-4$$

$$v^a m = 135,14 \text{ cm}^3 \text{ PTN} / \text{g}$$

$$S = \frac{v^a m}{V} * N * a_m \quad (\text{m}^2/\text{g})$$

N – Número de Avogadro ( $6,02 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$a_m$  - Área ocupada por uma molécula de adsorvido ( $0,162 \text{ nm}^2$ )

$v^a m$  - Capacidade da monocamada ( $135,14 \text{ cm}^3 \text{ PTN/g}$ )

V – Volume molar nas condições PTN ( $22400 \text{ cm}^3 \text{ PTN}$ )

$$S = \frac{135,14}{22400} * 6,02 * 10^{23} * 0,162$$

$$S = 5,89 * 10^{20} \text{ nm}^2 / \text{g}$$

$$S = 589 \text{ m}^2 / \text{g}$$

## Anexo VII - Exemplo de cálculo para a determinação dos grupos funcionais oxigênio do xerogel de carbono

O exemplo de cálculo a seguir apresentado refere-se ao matraz 1 do lote mistura oxidado em 6 horas com  $\text{HNO}_3$   $5\text{mol/L}^{-1}$ .

$$[\text{NaOH}]_{\text{inicial}} = 0,0269 \text{ mol / L}$$

$$[\text{HCl}]_{\text{inicial}} = 0,0248 \text{ mol / L}$$

$$\text{Toma de NaOH} = 5,00\text{mL}$$

Tabela 10.12 – Acidez da amostra de xerogel de carbono do matraz 1 do lote mistura oxidado 6h.

Ensaio	Massa de Catalisador (g)	V. HCl (mL)	$[\text{NaOH}]_f$ (mol/L)	n (OH <sup>-</sup> ) inicial	n (OH <sup>-</sup> ) final	n (OH <sup>-</sup> )	Acidez mmol/g amostra
1	0,2536	3,80	0,0188	0,6725	0,4712	0,2013	0,794
2		3,90	0,0193	0,6725	0,4836	0,1889	0,745
3		3,95	0,0191	0,6725	0,4774	0,1951	0,769
<b>Acidez Média</b>							<b>0,769</b>

Para o ensaio 1:

$$[\text{NaOH}]_f = \frac{[\text{HCl}] * V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} \Leftrightarrow [\text{NaOH}]_f = \frac{0,0248 * 3,80}{5,00} \Leftrightarrow [\text{NaOH}]_f = 0,0188 \text{ mol / L}$$

$$n_{\text{OH}^- i} = \frac{[\text{NaOH}]_i * 25 * 1000}{1000} \Leftrightarrow n_{\text{OH}^- i} = \frac{0,0269 * 25 * 1000}{1000} \Leftrightarrow n_{\text{OH}^- i} = 0,6725 \text{ mol}$$

$$n_{\text{OH}^- f} = \frac{[\text{NaOH}]_f * 25 * 1000}{1000} \Leftrightarrow n_{\text{OH}^- f} = \frac{0,0188 * 25 * 1000}{1000} \Leftrightarrow n_{\text{OH}^- f} = 0,4712 \text{ mol}$$

$$n_{\text{OH}^-} = n_{\text{OH}^- i} - n_{\text{OH}^- f} \Leftrightarrow n_{\text{OH}^-} = 0,6725 - 0,4712 \Leftrightarrow n_{\text{OH}^-} = 0,2013 \text{ mol}$$

$$\text{Acidez} = \frac{n_{\text{OH}^-}}{m_{\text{Xerogel}}} \Leftrightarrow \text{Acidez} = \frac{0,2013}{0,2536} \Leftrightarrow \text{Acidez} = 0,794 \text{ mmol / g xerogel}$$

$$\text{Acidez} = 794 \mu\text{mol / g xerogel}$$

## Anexo VIII - Exemplo de cálculo para a determinação da área superficial específica através do Índice de Iodo do xerogel de carbono

O exemplo de cálculo a seguir apresentado refere-se ao ensaio B do 2º Lote de xerogel de carbono, segundo a Norma ASTM D 4607, (Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon).

$$N_{\text{Solução Iodo}} = 0,102 \text{ N}$$

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0,102 \text{ N}$$

$$\text{Massa de amostra pesada} = 1,674 \text{ g}$$

$$\text{Volume de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ gasto na titulação} = 9,00 \text{ mL}$$

$$\text{Número de Iodo} = \frac{X}{m} * D$$

$$\frac{X}{m} = \frac{A - (2,2 B * \text{Volume de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ gasto})}{\text{Massa da amostra (g)}}$$

$$C = \frac{N_2 * \text{Volume de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ gasto}}{50}$$

$$\frac{X}{m} - \text{mg de iodo adsorvido por grama de carvão}$$

$$N_1 - \text{Normalidade da solução de iodo}$$

$$N_2 - \text{Normalidade da solução de tiosulfato de sódio}$$

$$A = N_1 * 12693,0$$

$$B = N_2 * 126,93$$

$$C - \text{Normalidade do filtrado residual}$$

$$D - \text{Factor de Correção (Obtido a partir da tabela)}$$

$$A = N_1 * 12693,0 \Leftrightarrow A = 0,102 * 12693,0 \Leftrightarrow A = 1294,686$$

$$B = N_2 * 126,93 \Leftrightarrow B = 0,102 * 126,93 \Leftrightarrow B = 12,94686$$

$$\frac{X}{m} = \frac{A - (2,2B * \text{Volume de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O gasto})}{\text{Massa da amostra (g)}}$$

$$\frac{X}{m} = \frac{1294,69 - (2,2 * 12,95 * 9)}{1,674} \Leftrightarrow \frac{X}{m} = 620,2737 \text{ mg / g}$$

$$C = \frac{N_2 * \text{Volume de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O gasto}}{50}$$

$$C = \frac{0,102 * 9}{50} \Leftrightarrow C = 0,0184$$

$$D = 1,050$$

$$\text{Número de Iodo} = \frac{X}{m} * D$$

$$\text{Número de Iodo} = 620,2737 * 1,050$$

$$\text{Número de Iodo} = 629,58$$

Tabela 10.13 – Factor de Correção para o cálculo do Índice de Iodo.

Residual Filtrate Normality (C)	.0000	.0001	.0002	.0003	.0004	.0005	.0006	.0007	.0008	.0009
.0080	1.1625	1.1613	1.1600	1.1575	1.1550	1.1538	1.1513	1.1500	1.1475	1.1463
.0090	1.1438	1.1425	1.1400	1.1375	1.1363	1.1350	1.1325	1.1300	1.1288	1.1275
.0100	1.1250	1.1238	1.1225	1.1213	1.1200	1.1175	1.1163	1.1150	1.1138	1.1113
.0110	1.1100	1.1088	1.1075	1.1063	1.1038	1.1025	1.1000	1.0988	1.0975	1.0963
.0120	1.0950	1.0938	1.0925	1.0900	1.0888	1.0875	1.0863	1.0850	1.0838	1.0825
.0130	1.0800	1.0788	1.0775	1.0763	1.0750	1.0738	1.0725	1.0713	1.0700	1.0688
.0140	1.0675	1.0663	1.0650	1.0625	1.0613	1.0600	1.0588	1.0575	1.0563	1.0550
.0150	1.0538	1.0525	1.0513	1.0500	1.0488	1.0475	1.0463	1.0450	1.0438	1.0425
.0160	1.0413	1.0400	1.0388	1.0375	1.0375	1.0363	1.0350	1.0333	1.0325	1.0313
.0170	1.0300	1.0288	1.0275	1.0263	1.0250	1.0245	1.0238	1.0225	1.0208	1.0200
.0180	1.0200	1.0188	1.0175	1.0163	1.0150	1.0144	1.0138	1.0125	1.0125	1.0113
.0190	1.0100	1.0088	1.0075	1.0075	1.0063	1.0050	1.0050	1.0038	1.0025	1.0025
.0200	1.0013	1.0000	1.0000	0.9988	0.9975	0.9975	0.9963	0.9950	0.9950	0.9938
.0210	0.9938	0.9925	0.9925	0.9913	0.9900	0.9900	0.9888	0.9875	0.9875	0.9863
.0220	0.9863	0.9850	0.9850	0.9838	0.9825	0.9825	0.9813	0.9813	0.9800	0.9788
.0230	0.9788	0.9775	0.9775	0.9763	0.9763	0.9750	0.9750	0.9738	0.9738	0.9725
.0240	0.9725	0.9708	0.9700	0.9700	0.9688	0.9688	0.9675	0.9675	0.9663	0.9663
.0250	0.9650	0.9650	0.9638	0.9638	0.9625	0.9625	0.9613	0.9613	0.9606	0.9600
.0260	0.9600	0.9588	0.9588	0.9575	0.9575	0.9563	0.9563	0.9550	0.9550	0.9538
.0270	0.9538	0.9525	0.9525	0.9519	0.9513	0.9513	0.9506	0.9500	0.9500	0.9488
.0280	0.9488	0.9475	0.9475	0.9463	0.9463	0.9463	0.9450	0.9450	0.9438	0.9438
.0290	0.9425	0.9425	0.9425	0.9413	0.9413	0.9400	0.9400	0.9394	0.9388	0.9388
.0300	0.9375	0.9375	0.9375	0.9363	0.9363	0.9363	0.9363	0.9350	0.9350	0.9346
.0310	0.9333	0.9333	0.9325	0.9325	0.9325	0.9319	0.9313	0.9313	0.9300	0.9300
.0320	0.9300	0.9294	0.9288	0.9288	0.9280	0.9275	0.9275	0.9275	0.9270	0.9270
.0330	0.9263	0.9263	0.9257	0.9250	0.9250					