



Universidade de Évora
Escola de Ciências e Tecnologia

Mestrado em Engenharia Química

Dissertação

*Análise Térmica de Materiais
de Carbono para Aplicação
em Adsorção*

Diana Teresa Monteiro Fonseca



Dissertação desenvolvida sob a orientação
de:

Prof. Doutor Peter Joseph Michael Carrott

Inv. Doutor Paulo Alexandre Mira Mourão

Évora, Outubro de 2011

Esta folha foi intencionalmente deixada em branco

Mestrado em Engenharia Química

Dissertação

***Análise Térmica de Materiais de Carbono
para Aplicação em Adsorção***

Diana Teresa Monteiro Fonseca

Dissertação desenvolvida sob a orientação

de

Professor Doutor Peter Joseph Michael Carrott

e

Investigador Doutor Paulo Alexandre Mira Mourão

Esta folha foi intencionalmente deixada em branco

Agradecimentos

Os meus agradecimentos são dirigidos de modo especial ao Professor Doutor Paulo Mourão, pela proposta do tema da dissertação, pela confiança em mim depositada para a sua concretização e pelo entusiasmo e amizade que sempre me dispensou.

Ao Professor Doutor Peter Carrott, pela disponibilidade em aceitar a co-orientação deste trabalho, conhecimentos transmitidos, e pela compreensão e incentivo para terminar o mesmo.

Não quero deixar de agradecer aos professores e colegas de laboratório pelo companheirismo, conhecimentos transmitidos, boa disposição e um bom ambiente de trabalho.

A todos os meus amigos e colegas que, de uma forma directa ou indirecta, contribuíram para a realização deste trabalho.

Um agradecimento em especial para o meu amigo Tiago pelo apoio e incentivo que sempre me dispensou durante o meu percurso académico.

Análise térmica de materiais de carbono para aplicação em adsorção

Resumo

A poluição ambiental tornou-se num problema cada vez mais grave. Deste modo, a necessidade de carvões activados tem vindo a aumentar, devido às suas enormes aplicabilidades nesta e noutras áreas de interesse.

Os materiais lenhocelulósicos são os compostos orgânicos mais abundantes do planeta. Este facto e as suas características singulares tornam estes materiais num potencial precursor para a produção de carvões activados.

Neste trabalho, foi estudado um destes materiais, a cortiça, como material precursor de carvão activado. A activação foi feita quimicamente utilizando vários agentes químicos, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e ácido fosfórico, com três concentrações diferentes (0,3M; 1M e 3M). Cada amostra foi submetida a vários ensaios de análise termogravimétrica a diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 50 °C min⁻¹.

Posteriormente, foi aplicado o método matemático de Flynn-Wall-Ozawa de modo a determinar a aplicabilidade do produto final.

Thermal analysis of carbon materials for adsorption applications

Abstract

Environmental pollution has become a more and more serious problem. Therefore, the need for activated carbon has increased, because of their enormous applicability in this and other areas of interest.

Lignocellulosic materials are the most abundant organic compounds in the planet. This fact and their specific characteristics make them in a potential precursor for the production of activated carbon.

In this work, one of these materials, cork, was studied as a precursor material for activated carbon. The activation was made chemically, using several chemical agents, sodium hydroxide, potassium hydroxide and phosphoric acid, with three different concentrations (0,3M; 1M e 3M). Each sample was submitted to several thermogravimetric analysis experiments with different heating rates: 5, 10, 20 and 50 °C min⁻¹.

Afterwards, the Flynn-Wall-Ozawa mathematical method was applied to evaluate the applicability of the final product.

Índice Geral

Agradecimentos.....	i
Resumo	ii
Abstract.....	iii
Índice Geral.....	iv
Lista de Símbolos e Abreviaturas	vi
Índice de Figuras.....	vii
Índice de Tabelas	ix
1. Introdução	2
1.1 - Carvão Activado	2
1.1.1 - Definição	2
1.1.2 - História.....	2
1.1.3 - Preparação	3
1.1.4 - Caracterização	4
1.1.5 - Aplicações.....	6
1.2 - Materiais Lenhocelulósicos.....	7
1.2.1 - A Cortiça	8
1.3 - Análises Térmicas.....	11
1.3.1 - Análise Térmica Diferencial (DTA).....	13
1.3.2 - Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	14
1.3.3 - Dilatometria (DIL).....	17
1.3.4 - Análise Mecânica Dinâmica (DMA)	18
1.3.5 - LFA (Laser Flash Analysis ou Light Flash Analysis)	20
1.3.6 - Análise Termogravimétrica (TGA)	22
2. Procedimento Experimental	39
2.1 - Equipamentos e reagentes.....	39
2.2 - Procedimento experimental.....	40
2.2.1 - Impregnação do precursor	40
2.2.2 - Análises Térmicas	40
3. Apresentação e Interpretação de Resultados.....	43
3.1 - Cortiça	43
3.2 - Hidróxido de Sódio, NaOH	46
3.2.1 - Cortiça impregnada com uma solução 0,3M de NaOH	46

3.2.2 – Cortiça impregnada com uma solução 1M de NaOH	48
3.2.3 – Cortiça impregnada com uma solução 3M de NaOH	50
3.2.4 – Comparação de Resultados.....	52
3.3 – Hidróxido de Potássio, KOH.....	53
3.3.1 – Cortiça impregnada com uma solução 0,3M de KOH	53
3.3.2 – Cortiça impregnada com uma solução 1M de KOH.....	55
3.3.3 – Cortiça impregnada com uma solução 3M de KOH	56
3.3.4 – Comparação de Resultados.....	58
3.4 – Ácido Fosfórico, H ₃ PO ₄	59
3.4.1 – Cortiça impregnada com uma solução 0,3M de H ₃ PO ₄	59
3.4.2 – Cortiça impregnada com uma solução 1M de H ₃ PO ₄	61
3.4.3 – Cortiça impregnada com uma solução 3M de H ₃ PO ₄	62
3.4.4 – Comparação de Resultados.....	64
3.5 – Análise global por agente impregnante.....	65
4. Conclusão.....	68
Bibliografia.....	69

Lista de Símbolos e Abreviaturas

AT – Análise Térmica

C_p – Calor específico a pressão constante

DIL – Análise Dilatométrica

DMA – Análise Mecânica Dinâmica

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento

DTA – Análise Térmica Diferencial

E_a – Energia de activação

H_3PO_4 – Ácido fosfórico

ICTAC – Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria

KOH – Hidróxido de potássio

LFA – Análise por Feixe de Luz / Laser

NaOH – Hidróxido de sódio

m_0 – massa inicial da amostra

m_t – massa no instante t

m_f – massa final da amostra

R – Constante dos gases ideais

STA – Análise Térmica Simultânea

t – tempo

T – Temperatura

TGA – Análise Termogravimétrica

TPP – Propriedades termofísicas

α – massa ponderada

β – Taxa de aquecimento

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Estrutura do carvão activado [1].	4
Figura 1.2 – Estrutura do carvão tipo grafite [1].	5
Figura 1.3 – Etapas conducentes ao desenvolvimento do carvão activado [2].	6
Figura 1.4 – Esquema estrutural simplificado das fibras do material lenhocelulósico [5].	7
Figura 1.5 – “O Sobreiro; Paisagem Alentejana”, óleo de D. Carlos de Bragança [6].	9
Figura 1.6 – Cortiça em corte transversal (à esquerda) e tangencial (à direita), onde são visíveis os canais lenticulares que atravessam a cortiça, constituindo a sua porosidade natural [9].	10
Figura 1.7 – Principais técnicas termoanalíticas [12].	12
Figura 1.8 – Tipos de combinações de técnicas [12].	13
Figura 1.9 – Esquema do compartimento da amostra na análise DTA [12].	13
Figura 1.10 – Curva típica de uma análise térmica diferencial [12].	14
Figura 1.11 – Esquema dos compartimentos do DSC por compensação de energia [12].	15
Figura 1.12 – Esquema de DSC por fluxo de calor [12].	15
Figura 1.13 – Representação da geração do sinal experimental e da fusão de um metal puro [12].	16
Figura 1.14 – Comparação da análise realizada nos equipamentos DTA e DSC [12].	16
Figura 1.15 – Curva dilatométrica típica [12].	18
Figura 1.16 – Módulos de operação de DMA [12].	18
Figura 1.17 – Esquema de um equipamento DMA [12].	20
Figura 1.18 – Esquema de um equipamento LFA [12].	21
Figura 1.19 – Esquema de aquecimento da parte superior inversa [12].	21
Figura 1.20 – Curvas de TGA (vermelho) e da sua derivada, DTG (azul) [12].	23
Figura 1.21 – Esquema geral de um equipamento para análise termogravimétrica [13].	24
Figura 1.22 – Componentes do equipamento de Termogravimetria [12].	25
Figura 1.23 – Posicionamento do forno em relação à balança [12].	26
Figura 1.24 – Esquemas típicos usados no posicionamento do termopar [12].	27
Figura 1.25 – Exemplos de cadinhos utilizados em análise termogravimétrica [12].	28
Figura 1.26 – Desenho esquemático da balança [12].	28
Figura 1.27 – Classificação das termobalanças: (a) Suspensa; (b) Balança de topo; (c) Horizontal [14].	29
Figura 1.28 – Principais tipos de curvas termogravimétricas [13].	29
Figura 1.29 – Comparação entre as curvas TG e DTG [14].	30
Figura 1.30 – Curva termogravimétrica do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10].	31
Figura 1.31 – Curva termogravimétrica de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10].	33
Figura 2.1 – Equipamento TGA.	39
Figura 2.2 – Equipamento STA.	39
Figura 2.3 – Esquema da impregnação da cortiça.	40
Figura 2.4 – Programa de aquecimento utilizado na análise térmica simultânea.	41
Figura 2.5 – Esquema do condicionamento efectuado antes de cada análise.	41
Figura 3.1 – Análise termogravimétrica do precursor cortiça no equipamento TG modelo 1500+	43
Figura 3.2 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.	44

Figura 3.3 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 0,3 M de NaOH.....	46
Figura 3.4 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.	47
Figura 3.5 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 1 M de NaOH.	48
Figura 3.6 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.	49
Figura 3.7 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 3 M de NaOH.	50
Figura 3.8 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.	51
Figura 3.9 – Energia de activação da cortiça e da cortiça impregnada com NaOH.	52
Figura 3.10 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 0,3M de KOH.	53
Figura 3.11 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.	54
Figura 3.12 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 1M de KOH.	55
Figura 3.13 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.	55
Figura 3.14 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 3M de KOH.	56
Figura 3.15 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.	57
Figura 3.16 – Energia de activação da cortiça e da cortiça impregnada com KOH.....	58
Figura 3.17 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 0,3M de H ₃ PO ₄	59
Figura 3.18 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.....	60
Figura 3.19 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 1M de H ₃ PO ₄	61
Figura 3.20 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.....	61
Figura 3.21 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 3M de H ₃ PO ₄	62
Figura 3.22 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.....	63
Figura 3.23 – Energias de activação da cortiça e da cortiça impregnada com H ₃ PO ₄	64
c) Figura 3.24 – Linhas de tendência das energias de activação da cortiça (preto) e da cortiça impregnada com KOH (vermelho), NaOH (azul) e H ₃ PO ₄ (verde), respectivamente, para concentrações 0,3M, 1M e 3M, respectivamente a), b) e c).....	66

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Composição química parcial de alguns materiais lenhocelulósicos [5,6].	8
Tabela 1.2 – Composição média da cortiça [6].	10
Tabela 1.3 – Limite de temperatura dos materiais da resistência dos fornos [12].	26
Tabela 1.4 – Dados da análise termogravimétrica do oxalato de cálcio monohidratado.	33
Tabela 3.1 – Energia de activação da cortiça analisada por TGA.	45
Tabela 3.2 – Energia de activação da cortiça impregnada com 0,3M de NaOH.	47
Tabela 3.3 – Energia de activação da cortiça impregnada com 1M de NaOH.	49
Tabela 3.4 – Energia de activação da cortiça impregnada com 3 M de NaOH.	51
Tabela 3.5 – Valores da energia de activação da cortiça e da cortiça impregnada com NaOH a diferentes concentrações.	52
Tabela 3.6 – Energia de activação da cortiça impregnada com 0,3M de KOH.	54
Tabela 3.7 – Energia de activação da cortiça impregnada com 1M de KOH.	56
Tabela 3.8 – Energia de activação da cortiça impregnada com 3M de KOH.	57
Tabela 3.9 – Valores da energia de activação da cortiça e da cortiça impregnada com KOH a diferentes concentrações.	58
Tabela 3.10 – Energia de activação da cortiça impregnada com 0,3M de H ₃ PO ₄ .	60
Tabela 3.11 – Energia de activação da cortiça impregnada com 1M de H ₃ PO ₄ .	62
Tabela 3.12 – Energia de activação da cortiça impregnada com 3M de H ₃ PO ₄ .	63
Tabela 3.13 – Valores da energia de activação da cortiça e da cortiça impregnada com H ₃ PO ₄ .	64

1

Introdução

1. Introdução

1.1 - Carvão Activado

1.1.1 - Definição

O termo carvão activado aplica-se a um conjunto de carvões porosos, constituídos principalmente por carbono, preparados artificialmente através de um processo de carbonização e activação, de modo a exibirem um elevado grau de porosidade e uma elevada área de superfície interna [1,2].

O carvão activado é um adsorvente muito versátil já que o tamanho dos poros e a respectiva distribuição na estrutura carbonosa podem ser controlados de modo a satisfazer as necessidades da tecnologia actual e futura [1].

Os carvões activados comerciais são preparados a partir de materiais precursores com alto teor de carbono, especialmente materiais orgânicos, como madeira, ossos, cascas e sementes de frutos, assim como também carvão mineral, alcatrão, turfa e coque [1].

A eleição de um precursor depende principalmente da sua disponibilidade, preço e pureza, mas o processo de preparação e a possível aplicação do produto final devem ser igualmente levados em conta durante a sua produção [1].

1.1.2 – História

Os primeiros usos de materiais à base de carbono foram em aplicações médicas. Foi encontrado um papiro em Tebas (Grécia), datado de 1550 a.C., no qual os gregos descrevem que usavam carvão vegetal como adsorvente, preparado a partir de madeira carbonizada. Posteriormente, os gregos aumentaram as suas aplicações ao usar estes materiais para filtrar água, com o fim de eliminar maus odores e sabores, e também para impedir doenças [1].

Também se sabe que os barcos fenícios armazenavam água para beber em barris de madeira parcialmente queimados no seu interior. Porém, a primeira aplicação documentada do uso de carvão activado em fase gasosa deu-se em 1793 através do Dr. D. M. Kehl que usava carvão vegetal para eliminar os odores provenientes de gangrena e também para filtrar água para consumo [1].

A primeira aplicação industrial do carvão activado surgiu na Inglaterra em 1794, onde foi usado como descolorante na indústria do açúcar, mas a sua patente só foi publicada em 1812. A sua primeira aplicação em grande escala foi em 1854, quando o presidente de Londres ordenou a instalação de filtros de carvão vegetal nos sistemas de ventilação dos esgotos [1]. Em 1872, apareceram as primeiras máscaras com filtros de carvão activado, usadas na indústria química de modo a evitar a inalação de vapores de mercúrio [1].

Em 1881, Kayser introduziu o termo adsorção para descrever como os materiais carbonizados detêm os gases. No entanto, Raphael Von Ostrejko é considerado o inventor do carvão

activado. Este investigador desenvolveu diversos métodos para a produção de carvão activado como é hoje conhecido, patenteando dois dos seus métodos em 1901 [1].

O ponto de partida para o desenvolvimento da indústria de carvão activado, a qual se expandiu para outros usos, foi durante a Primeira Guerra Mundial, onde o uso de agentes químicos trouxe como consequência a necessidade de desenvolver filtros de carvão activado para máscaras de gás [1].

Na década de 60, começaram a usar carvão activado em estações de tratamento de água na forma de pó ou em grânulos [1].

Actualmente, o carvão activado tem centenas de aplicações distintas, tanto em sistemas de fase gasosa, como em fase líquida. O maior consumo a nível mundial, com cerca de 80%, é nas aplicações em fase líquida [1].

Entre as suas várias utilizações estão:

- Purificar água
- Desodorizar
- Adsorver gases
- Descolorir
- Ionizar

Dadas as suas características versáteis, tornam-se importantes para as indústrias de mineração, vitivinicultura, alimentar, cigarreira, produtos farmacêuticos, fabrico de filtros para controlar as emissões, cosméticos e muitas outras áreas [1].

Outra vertente muito importante, prende-se com a crescente procura, nos últimos anos, de novos sistemas de armazenamento de energia. Esta promoveu a utilização destes materiais em eléctrodos para condensadores eléctricos de dupla camada, também designados por supercondensadores. Estes dispositivos são usados em sistemas de cópias de segurança para computadores, telemóveis, sistemas de energia ininterrupta, scanners, etc [1].

1.1.3 – Preparação

A preparação de carvões activados pode ser realizada por duas grandes vias, as activações física e química. A diferença entre elas reside principalmente no processo e nos agentes de activação utilizados [2].

A activação física tem incluído tradicionalmente uma gaseificação controlada do material carbonáceo que tenha sido previamente carbonizado, embora ocasionalmente a activação do precursor possa ser feita directamente [2].

Muitos precursores carbonáceos diferentes têm sido empregues para a activação física: materiais lenhocelulósicos, carvão, madeira e outros materiais de origem polimérica naturais e sintéticos [2].

As amostras são normalmente tratadas de 700 a 1100 °C com um gás oxidante, principalmente dióxido de carbono (CO₂) ou vapor de água, de modo que os átomos de carbono são removidos de forma selectiva. Embora este processo envolva, obviamente, uma reacção química (e não é meramente um processo físico), é conhecido como activação física [2].

O processo de activação química consiste em juntar o precursor carbonáceo com um agente químico de activação, seguido por uma fase de tratamento térmico e, finalmente, por uma etapa de lavagem para remover o agente químico e os produtos inorgânicos da reacção. Na literatura, tem sido relatado o uso de vários agentes de activação, como ácido fosfórico, cloreto de zinco, carbonatos alcalinos, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, entre outros [2].

A activação química oferece como vantagens quando comparada com a activação física:

- Utilização de temperaturas e tempos de tratamento térmico mais baixos;
- Realizada, geralmente, numa etapa;
- Os rendimentos obtidos são, geralmente, mais elevados.

Por outro lado, a activação química tem algumas desvantagens, tais como a necessidade de uma fase de lavagem depois do tratamento térmico e o comportamento mais corrosivo dos agentes químicos utilizados em comparação com o dióxido de carbono ou o vapor de água [2].

Tradicionalmente, a activação química tem sido realizada através de um dos dois agentes de activação: ácido fosfórico e cloreto de zinco. No caso de activação química com ácido fosfórico, materiais lenhocelulósicos são preferidos como precursores [2].

1.1.4 – Caracterização

Do ponto de vista estrutural, o carvão activado pode ser definido como um material carbonoso e poroso, preparado a partir de um precursor à base de carbono com gases, ou com a adição de produtos químicos (por exemplo, ácido fosfórico, cloreto de zinco, hidróxido de potássio, etc.), durante e depois da carbonização, para aumentar a porosidade e desenvolver as características químicas [1].

A estrutura do carvão activado não é mais do que um conjunto irregular de camadas de carbono, com espaços que constituem a porosidade, à imagem da estrutura representada na figura 1.1 [1].



Figura 1.1 – Estrutura do carvão activado [1].

Esta ordem aleatória das camadas e cross-linking entre elas impede a ordenação da estrutura da grafite (figura 1.2), mesmo quando submetida a tratamento térmico até 3000 °C [1].

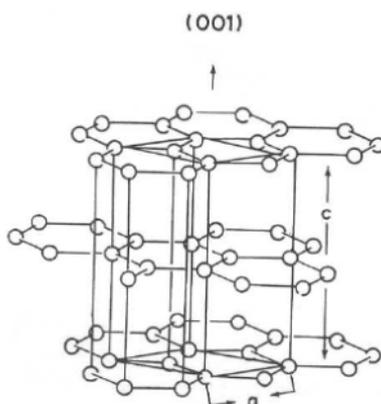


Figura 1.2 – Estrutura do carvão tipo grafite [1].

É precisamente esta característica do carvão activado que contribui para a sua propriedade mais importante, a estrutura porosa interna altamente desenvolvida e, ao mesmo tempo, acessível para os processos de adsorção [1]. A superfície específica e as dimensões dos poros dependem do precursor e das condições de carbonização e activação utilizadas [1].

O tamanho do poro vai desde os mais pequenos, os chamados microporos (< 2,0 nm), passando pelos mesoporos (entre 2,0 e 50,0 nm), até aos macroporos (> 50,0 nm) [1].

A aplicação pode requerer do carvão activado diferentes apresentações: granular ou em pó. Mas pode ser apresentado em outras formas, como fibras, tecidos, membranas e monólitos de carvão. A selecção do tipo de apresentação depende bastante do tipo de aplicação [1].

No entanto, as propriedades adsorventes de um carvão activado são determinadas pela sua estrutura porosa, assim como pela sua natureza química [1].

O carvão activado apresenta na sua estrutura átomos de carbono com valência insaturada e também grupos funcionais (principalmente contendo oxigénio e azoto) e componentes inorgânicos provenientes de cinzas, todos com um efeito importante nos processos de adsorção. Os grupos funcionais formam-se durante o processo de activação através da interacção entre os radicais livres da superfície do carvão que fazem com que esta se torne quimicamente reactiva, afectando assim as propriedades adsorventes, especialmente para moléculas de certo carácter polar [1].

Frequentemente, o carvão activado é considerado como hidrófobo, pela sua pouca afinidade com a água, o que é muito importante em aplicações de adsorção de gases na presença de humidade, ou de substâncias em solução aquosa. Mas a presença de grupos funcionais na superfície, capazes de reagir com a água, torna a superfície mais hidrófila. A oxidação de um carvão origina a formação de grupos hidroxilo (OH⁻), carbonilo (RHO⁻), carboxilo (RCOOH), e outros, que fornecem ao carvão um carácter anfótero, isto é carácter ácido e básico simultaneamente, influenciando a adsorção de muitas moléculas [1].

O interesse por este tipo de materiais baseia-se em algumas das suas propriedades:

- Estabilidade térmica;
- Resistência a ataque ácido;
- Carácter essencialmente hidrófobo (repelente a água);
- Baixo custo relativo;
- Estrutura porosa.

Devido a estas propriedades, nos últimos anos têm aumentado consideravelmente o número de investigadores que se concentram na sua produção e nas suas diversas aplicações, como na separação de gases e na indústria em geral [1].

1.1.5 – Aplicações

Os carvões activados apresentam enorme diversidade, relativamente à distribuição de tamanho de poros, ao seu carácter químico e também quanto à forma final em que são utilizados (pós, grânulos, pellets, fibras, tecidos, entre outros) [2].

Devido a estas características, podem ser utilizados em aplicações muito diferentes, como por exemplo em tratamentos em fase gasosa, como em fase líquida e no armazenamento de energia [2].

Considerando a variedade de campos em que os carvões activados estão a ser utilizados, é extremamente importante desenvolver e explorar técnicas de caracterização adequadas. Isso permitirá a determinação dos efeitos que a sua estrutura porosa e características químicas têm sobre uma determinada aplicação, o que possibilitará o controlo e a optimização de desempenho, facilitando a descoberta de novas aplicações [2].

Para este efeito, podemos desenhar um processo cíclico composto por três passos, descritos na figura 1.3 [2].

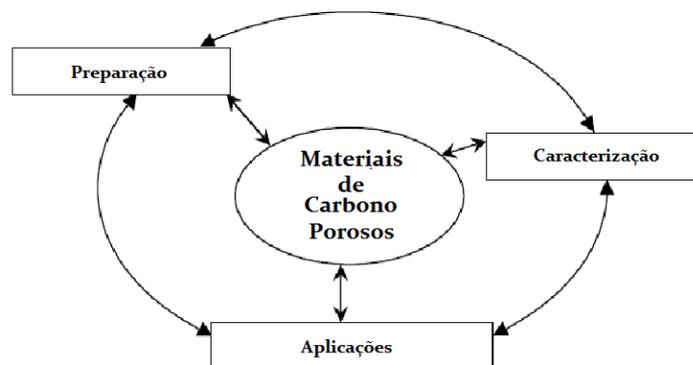


Figura 1.3 – Etapas conducentes ao desenvolvimento do carvão activado [2].

Esta figura enfatiza que a caracterização é um dos três passos fundamentais e que não deve ser omitida, permitindo assim otimizar tanto a preparação dos carvões activados como as suas aplicações [2].

O desenvolvimento de carvões activados com porosidade adaptada é necessário para melhorar a sua performance em aplicações clássicas e preparar adsorventes melhores para satisfazer novas e emergentes aplicações [2]. Sendo um material de elevada porosidade, este torna-se muito útil na adsorção de gases e solutos em solução aquosa [3]. Deste modo, estes têm sido largamente utilizados como, por exemplo, adsorventes, elementos filtrantes, suporte de catalisadores, separação de gases, recuperação de solventes e remoção de poluentes orgânicos de água potável [3,4].

É fundamental conhecer bem as propriedades texturais que distinguem os carvões activados, pois estes são caracterizados pela sua dimensão e pelo volume poroso, ou, indirectamente, pelas áreas superficiais específicas dos seus poros [4]. Estas propriedades dependem essencialmente do processo de activação empregue e do material seleccionado como precursor [4]. Durante o processo de activação, ocorrem várias transformações, nomeadamente o alargamento dos poros já existentes, aumento do volume poroso, criação de nova porosidade, alteração e enriquecimento da química de superfície, entre outros [4].

1.2 – Materiais Lenhocelulósicos

Os materiais lenhocelulósicos são constituídos por estruturas duras e fibrosas, as quais são constituídas maioritariamente pelos polissacarídeos celulose e hemicelulose, sendo estes os responsáveis por cerca de 70% da massa seca. Este sistema é intercalado por outra macromolécula formada por álcoois aromáticos, a lenhina, a qual se encontra agregada através de ligações covalentes e de hidrogénio [5].

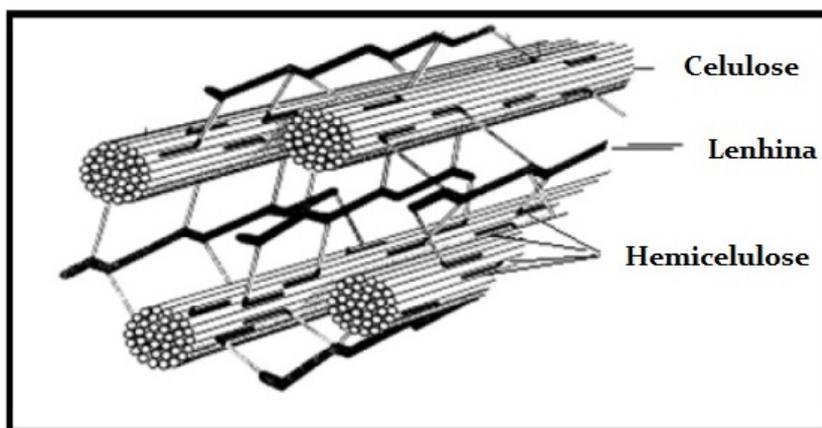


Figura 1.4 – Esquema estrutural simplificado das fibras do material lenhocelulósico [5].

Na tabela seguinte, encontra-se a composição química parcial de alguns materiais lenhocelulósicos.

Tabela 1.1 – Composição química parcial de alguns materiais lenhocelulósicos [5,6].

Material Lenhocelulósico	Celulose %	Hemicelulose %	Lenhina %
Farelo de Cevada	23,0	32,7	24,4
Sabugo de Milho	31,7	34,7	20,3
Folhas de Milho	37,6	34,5	12,6
Bagaço de Cana	40,2	26,4	25,2
Palha de Arroz	43,5	22,0	17,2
Palha de Trigo	33,8	31,8	20,1
Palha de Sorgo	34,0	44,0	20,0
Casca de Aveia	30,5	28,6	23,1
<i>Eucalyptus grandis</i>	40,2	15,7	26,9
<i>Eucalyptus globulus</i>	46,3	17,1	22,9
Cortiça	10,0	12,0	23,0

Em menor quantidade, e dependendo do tipo de precursor, também podem ser encontrados outros compostos, tais como resinas, ácidos gordos, fenóis, taninos, compostos nitrogenados e sais minerais, principalmente cálcio, potássio e magnésio [5].

Por observação da tabela anterior, é possível verificar as características particulares do precursor utilizado neste trabalho, a cortiça.

1.2.1 – A Cortiça

1.2.1.1 – História

A primeira referência conhecida da cortiça foi de Plínio, o Velho (77 d. C.), que a descreve deste modo: “O sobreiro é uma planta pequena; o único produto útil que origina é a casca, muito espessa, e que, uma vez removida, volta a crescer. Por isso, a árvore é designada pelos gregos por árvore-da-casca”. Em 100 d. C., Plutarco refere a utilização da cortiça nos barcos que os romanos usavam para atravessar o rio Tibre, quando sediados pelos gauleses no ano 400 a. C [6].

Em 1664, Robert Hooke descobriu a estrutura celular dos organismos vivos a partir de observações em folhas finas da cortiça, utilizando para isso o microscópio óptico por ele aperfeiçoado. A cortiça tem assim um destaque importante também na História da Ciência [6].

A cortiça é utilizada em rolhas desde o tempo dos romanos. No entanto, é provável que os egípcios já a utilizassem desse modo. As rolhas eram vedadas com lacre ou cera e teriam provavelmente uma forma cónica, para que a sua extracção fosse fácil. Só mais tarde, é que foi substituída por uma forma cilíndrica. No século XVII, num Mosteiro Beneditino em Champagne, iniciou-se a utilização de rolhas cilíndricas, sem vedante adicional, e com uma tecnologia semelhante à que hoje se utiliza. Deste modo, foi também inventada a garrafa e o saca-rolhas, permitindo o uso destas rolhas [6].

Esta matéria-prima viu o seu mercado expandir substancialmente a partir de 1900, nos Estados Unidos da América, com a invenção dos aglomerados de cortiça. Esta tecnologia permitiu a utilização de cortiça de má qualidade e de desperdícios das operações de fabrico de rolhas, bem como outros produtos de cortiça natural de boa qualidade. Apesar de a matéria-prima ser a mesma, os aglomerados devem ser considerados materiais diferentes da cortiça natural, visto que têm composição, estrutura e aplicações distintas [6].



Figura 1.5 – “O Sobreiro; Paisagem Alentejana”, óleo de D. Carlos de Bragança [6].

1.2.1.2 – Definição

Basicamente, a cortiça é a parte exterior da casca do sobreiro [7]. A cortiça é o parênquima suberoso originado pelo meristema súbero-felodérmico do sobreiro (*Quercus suber L.*), o que constitui o revestimento do seu tronco e ramos [8].

Esta árvore tem origem no Mediterrâneo Ocidental, e encontrou em Portugal as condições ideais para o seu desenvolvimento, principalmente no sul, embora também se encontre em quase todo o país. Esta distribuição está relacionada não só com as condições edafoclimáticas, mas também com factores sócio-económicos [7].

1.2.1.3 – Composição Química

O principal componente da cortiça é a suberina. Trata-se de um polímero constituído principalmente por ácidos gordos ligados entre si por ligações do tipo éster [6].

A cortiça também é constituída pelos polissacáridos celulose e hemicelulose, pelo polímero aromático lenhina e por extractivos. Estes extractivos constituem compostos solúveis em diversos solventes, principalmente as ceras e os taninos [6].

A tabela 1.2 mostra a composição química média da cortiça [6].

Tabela 1.2 – Composição média da cortiça [6].

Composição	% em peso
Suberina	39
Lenhina	23
Celulose	10
Hemicelulose	12
Extractivos (Ceras e Taninos)	14
Cinzas (Óxidos de Cálcio e Magnésio)	2

No entanto, há variações significativas nesta composição, chegando a verificar-se diferenças entre 28 e 49% no teor de suberina em cortiças de diferentes árvores. A resistência mecânica da cortiça deve-se principalmente à lenhina e à celulose. Este facto acontece também nas madeiras, embora o teor de celulose seja mais elevado, estando entre 40 a 50% [6].

Tal como a composição química global da cortiça ainda não está completamente estudada, a estrutura da química de alguns compostos (por exemplo, hemicelulose e suberina) ainda não é totalmente conhecida. Para além disso, a distribuição dos compostos nas diferentes camadas da cortiça também está longe de ser conhecida [6].

1.2.1.4 – Classificação da Cortiça

Os materiais podem ser classificados como metais, cerâmicos e vidros, polímeros e materiais compósitos. Esta classificação é bastante comum, mas demasiado vasta [6].

À luz desta classificação e em consequência da estrutura molecular e dos seus constituintes, a cortiça deve ser considerada como um material compósito [6].

Por outro lado, a sua estrutura celular coloca a cortiça como um material celular. Os materiais celulares possuem uma estrutura porosa, formada por células justapostas.



Figura 1.6 – Cortiça em corte transversal (à esquerda) e tangencial (à direita), onde são visíveis os canais lenticulares que atravessam a cortiça, constituindo a sua porosidade natural [9].

No caso do nosso precursor surgem fechadas, mas também abertas, como noutros polímeros expandidos. Neste último caso, o que resta das células são apenas as arestas, enquanto que nos materiais celulares fechados, as células são delimitadas por faces. O espaço dentro das células ou envolvendo as arestas, trata-se geralmente, de um gás, mas também pode ser um líquido [6].

1.2.1.5 – Aplicações da Cortiça

A cortiça tem um vasto leque de aplicações. A cortiça natural pode ser utilizada em rolhas, discos, anilhas e juntas de vedação, flutuadores, painéis decorativos (folhas finas), entre outras aplicações. A cortiça pode também utilizada em aglomerados puros ou compostos, os quais têm várias aplicações, principalmente na construção civil [6].

1.2.1.6 – Propriedades da Cortiça

As várias aplicações da cortiça derivam em muito das suas propriedades naturais. Entre elas, as principais são [6]:

- Baixa densidade;
- Elevada deformabilidade;
- Baixo coeficiente de Poisson;
- Grande capacidade de absorção de energia (em impacto);
- Grande capacidade de dissipação de energia (em vibrações);
- Elevado coeficiente de atrito;
- Baixa condutividade térmica;
- Boa inércia química;
- Baixa absorção de água e outros líquidos;
- Boa resistência ao fogo.

1.3 – Análises Térmicas

O efeito da temperatura nos materiais começou a ser estudado desde o início do século XX, com as técnicas de análise térmica. Já a meio do século, a instrumentação termoanalítica começou a evoluir substancialmente devido à importância e aplicabilidade que estas técnicas estavam a ter na ciência, na tecnologia e no sector produtivo [10].

Num sistema termoanalítico, a temperatura da amostra é controlada e as suas transformações são medidas e registadas. O programador de temperatura pode operar isotermicamente, no qual a temperatura da amostra é constante. Por outro lado, a temperatura pode variar linearmente com o tempo, cuja taxa de aquecimento deve ser ajustada às alterações esperadas [10].

A definição actualmente aceite foi proposta em 2004 pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) que define a Análise Térmica (TA) como um conjunto de técnicas que estudam a relação entre uma propriedade da amostra e a sua temperatura [10].

Esta definição é muito abrangente e a quantidade de aplicações é infundável, dentro das quais se destacam as ciências farmacêuticas, a indústria de materiais poliméricos, a área de catálise, ou a reciclagem de materiais [11].

Estes métodos analíticos encontram-se em todas as áreas da ciência e as investigações estão direccionadas ao estudo da estabilidade térmica e caracterização dos materiais, assim como à determinação da vida útil dos produtos, através dos mecanismos e da cinética da decomposição química. As pesquisas estão também vocacionadas para a optimização das condições de síntese de novos materiais, determinação do grau de pureza ou da composição de misturas, entre outros estudos [11].

Algumas das principais técnicas termoanalíticas estão representadas na figura 1.7 [12].

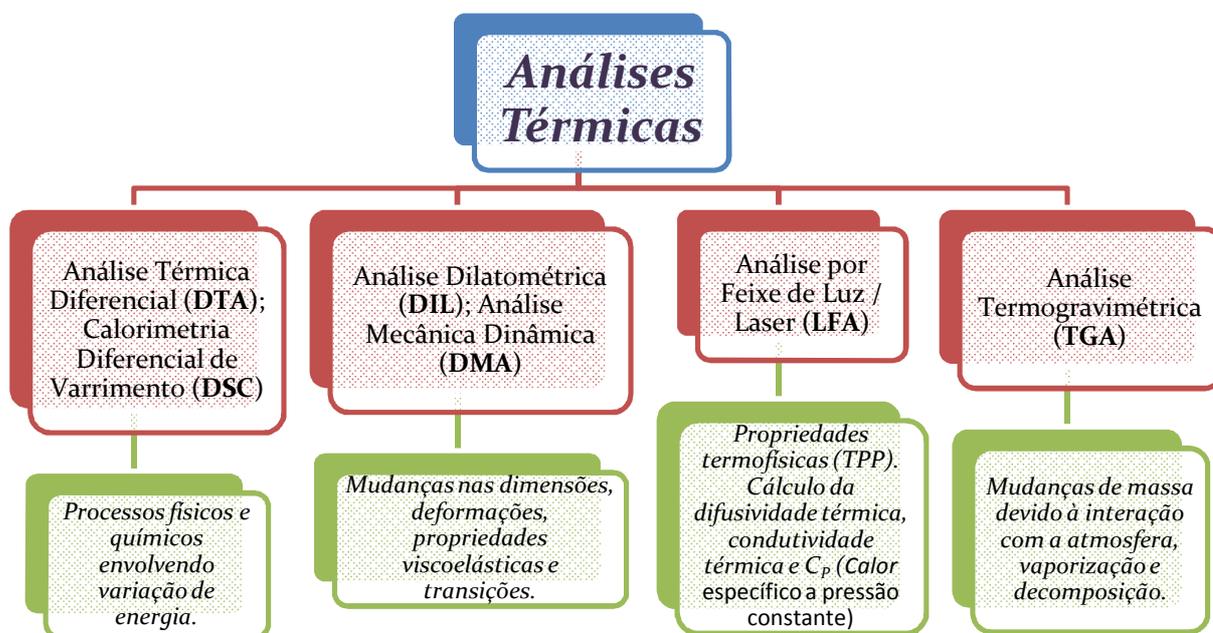


Figura 1.7 – Principais técnicas termoanalíticas [12].

Em certas situações, é necessária a utilização de mais do que uma técnica termoanalítica para analisar ou solucionar um determinado problema, estudar ou testar um material [12].

A situação mais comum, designada como “paralela”, é aquela em que uma nova amostra é usada para cada técnica e cada medição é feita num único ambiente térmico. Por outro lado, se as amostras individuais são usadas numa atmosfera e ambiente térmico em comum, designa-se então de “concorrente” [12].

No entanto, as diferentes condições experimentais dos ensaios, como por exemplo a preparação da amostra, podem conduzir a incertezas nos resultados. A solução passa por

compartilhar não só a atmosfera e o ambiente térmico, mas também a amostra. Esta associação pode dificultar a otimização das condições de cada medida. Por outro lado, economiza-se em tempo, amostra e equipamento, tornando a utilização de várias técnicas termoanalíticas simultaneamente quase infundável. Esta medida tem uma grande aplicação e é designada de “simultânea” [12].

A figura 1.8 ilustra as diferenças entre os métodos [12].

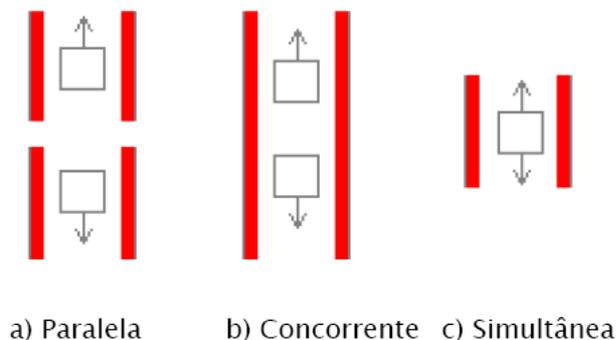


Figura 1.8 – Tipos de combinações de técnicas [12].

1.3.1 – Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Análise Térmica Diferencial é a técnica mais usada das análises térmicas [13]. Esta técnica consiste no registo e análise da diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência, à medida que ambos são submetidos a um programa de temperatura controlado [12]. A figura 1.9 representa o diagrama do compartimento de DTA, no qual são colocados dois cadinhos (amostra a analisar (A) e material de referência (R)), dois sensores de temperatura, num sistema aquecido por uma fonte de calor [12].

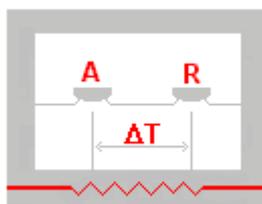


Figura 1.9 – Esquema do compartimento da amostra na análise DTA [12].

A amostra e o material de referência são submetidos ao mesmo programa de aquecimento, o qual é monitorizado pelos termopares. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente a cápsula vazia. Durante este programa de aquecimento, a temperatura da amostra e da referência mantêm-se iguais, até que alguma alteração química ou física ocorra na amostra. Se a reacção que ocorre na amostra for exotérmica, a amostra libertará calor, ficando com uma temperatura maior do que a temperatura da referência, por um curto período de tempo. Do mesmo modo, se a reacção que ocorre na amostra for endotérmica, a temperatura será temporariamente menor que a temperatura da referência [12].

Transformações na amostra, tais como fusão, solidificação e cristalização, são registadas sob a forma de picos (como mostrado na Figura 1.10), sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registada como um deslocamento da linha base [12].

No gráfico resultante da análise por DTA, a diferença de temperatura ($T_{\text{referência}} - T_{\text{amostra}}$) é dada em microvolts (μV), devido ao uso de termopares durante a medição. Nas abcissas é registada a temperatura ou o tempo [12].

A principal aplicação da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e caracterizá-los qualitativamente como endotérmico ou exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Este tipo de informação, bem como a sua dependência em relação a uma atmosfera específica, fazem este método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase [12].

A figura 1.10 representa uma curva típica de DTA, na qual se identifica uma variação da capacidade calorífica (a), uma reacção exotérmica (b) e uma reacção endotérmica (c) [12].

Idealmente, a área sob o pico da DTA deveria ser proporcional ao calor envolvido no processo formador do pico. No entanto, existem vários factores que influenciam o gráfico tradicional da DTA, inviabilizando a conversão da área em calor [12].

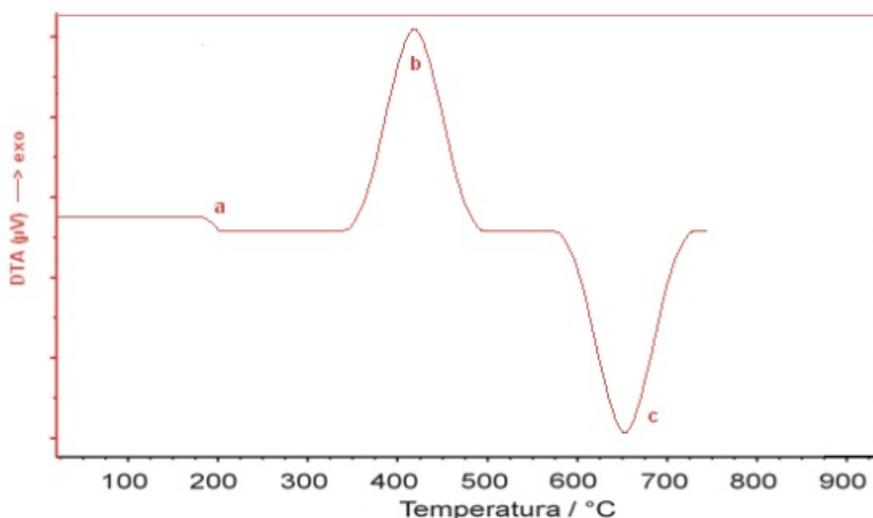


Figura 1.10 – Curva típica de uma análise térmica diferencial [12].

1.3.2 – Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varrimento foi desenvolvida com o intuito de superar as dificuldades encontradas na DTA ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reacções [12].

Existem dois tipos de equipamentos que realizam esta técnica, o primeiro é denominado de DSC de compensação de energia e o segundo de DSC de fluxo de calor [12].

DSC de compensação de energia

Em 1964, Perkin-Elmer Co. desenvolveu um equipamento designado por DSC por compensação de energia, originando assim o nome da técnica. Neste equipamento, a amostra e a referência são colocadas em diferentes compartimentos com fontes de aquecimento individuais, sendo a energia gerada por filamentos de platina semelhantes, que actuam como termómetros resistivos e aquecedores [12].



Figura 1.11 – Esquema dos compartimentos do DSC por compensação de energia [12].

Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Mas, ao contrário da DTA que mede a diferença da temperatura entre a amostra e a referência durante a reacção, um sistema de controlo aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico, e aumenta a energia fornecida para a referência quando o processo é exotérmico, conservando assim a amostra e a referência com a mesma temperatura. É então gerado um gráfico da energia fornecida pelas fontes de aquecimento, o qual possibilita quantificar as transformações da amostra, uma vez que a compensação de calor é proporcional à energia envolvida na reacção [12].

DSC de fluxo de calor

O DSC de fluxo de calor é um equipamento com maior semelhança ao clássico DTA, uma vez que apenas um forno é utilizado. No forno, os cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina [12].

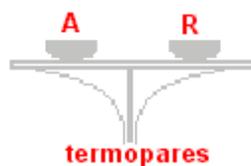


Figura 1.12 – Esquema de DSC por fluxo de calor [12].

A amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez que a amostra reage, um fluxo de energia é estabelecido entre os cadinhos

através da base de platina. Os dados estão na forma de potencial eléctrico (μV) correspondente ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno. Estes dados devem aumentar de uma forma linear e simétrica. Deste modo, pode ser definida uma curva de μV versus tempo, como mostra a figura seguinte [12].

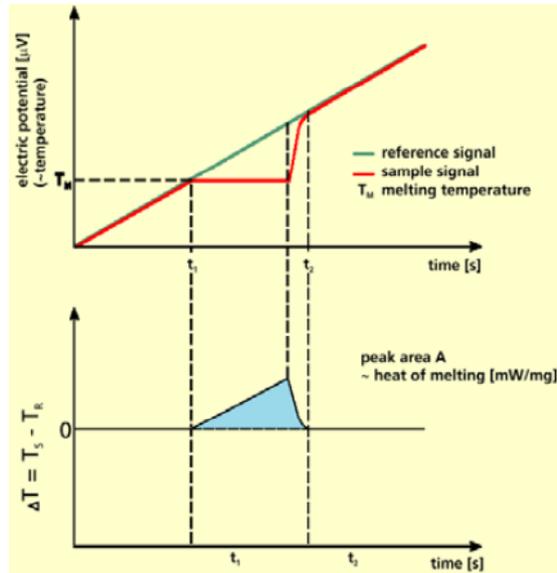


Figura 1.13 – Representação da geração do sinal experimental e da fusão de um metal puro [12].

O fluxo é medido através dos sensores de temperatura colocados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência [12].

Um estudo comparativo dos dois tipos de DSC foi feito por Höhne, que descreveu ambos os equipamentos como capazes de fornecer dados satisfatórios em processos envolvendo entalpia, com uma precisão da ordem de 1–2%. Mas, uma diferença fundamental é a temperatura máxima de utilização, enquanto o DSC de compensação de calor, geralmente está limitado a temperaturas até 725 °C, os de fluxo de calor podem operar até 1500 °C [12].

A diferença na definição dos picos entre a DTA e a DSC pode ser ilustrada num gráfico, no qual as amostras foram submetidas aos mesmos procedimentos experimentais [12].

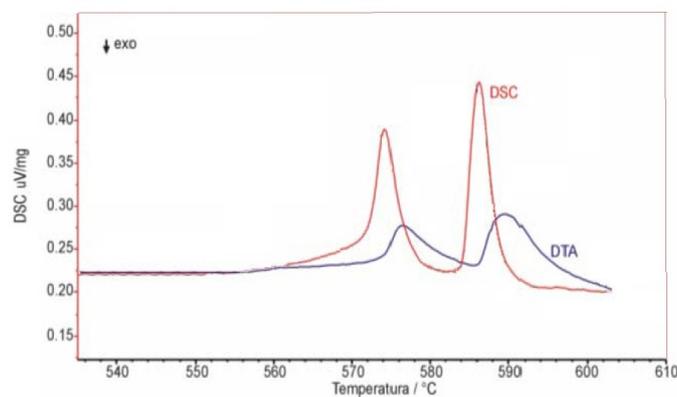


Figura 1.14 – Comparação da análise realizada nos equipamentos DTA e DSC [12].

Aplicações da DTA e DSC

Entre as inúmeras aplicações destas técnicas, temos:

- Alívio de tensões;
- Análise de copolímeros e blendas;
- Catálise;
- Capacidade calorífica;
- Condutividade térmica;
- Controlo de qualidade;
- Determinação do grau de pureza;
- Diagramas de fase;
- Entalpia de transição;
- Estabilidade térmica e oxidativa;
- Grau de cristalinidade;
- Intervalo de fusão;
- Nucleação;
- Transição vítrea;
- Transições mesofase;
- Taxas de cristalização e reacções [12].

1.3.3 – Dilatometria (DIL)

Nesta técnica, as alterações nas dimensões de uma amostra são medidas em função da temperatura, enquanto essa é submetida a um programa de aquecimento controlado [12].

Geralmente, a expansão térmica de uma substância é medida pelo acompanhamento da mudança do comprimento numa certa direcção, em função da temperatura, sendo que isto é experimentalmente mais simples do que acompanhar a mudança de volume da amostra. Este procedimento também possibilita a determinação do grau de anisotropia do material constituinte da amostra [12].

A mudança de comprimento da amostra é proporcional ao comprimento inicial, expressa como $(L_T - L_0) / L_0$, onde L_T é o comprimento à temperatura T e L_0 é o comprimento numa temperatura padrão, geralmente 25 °C. A quantidade $L_T - L_0$ é frequentemente abreviada como ΔL . O coeficiente de expansão térmico (α), a uma dada temperatura, é a derivada de $\Delta L / L_0$ pela temperatura [12].

A unidade e a magnitude desta quantidade é expressa em $(\mu m m^{-1} K^{-1})$, ou mais vulgarmente expressa em $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. A expansão volumétrica pode ser similarmente expressa substituindo-se o comprimento pelo volume V .

Os dados obtidos podem ser representados num gráfico, colocando a expansão térmica ($\Delta L / L_0$) nas ordenadas e o tempo ou a temperatura nas abscissas [12].

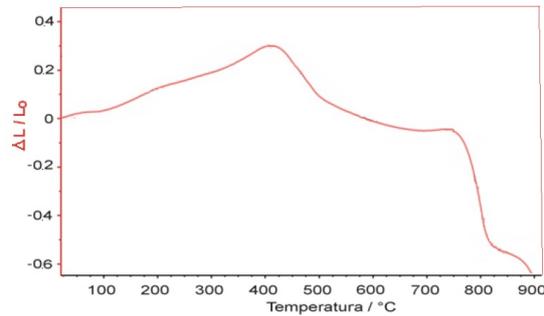


Figura 1.15 – Curva dilatométrica típica [12].

Aplicações da DIL

Entre as várias aplicações desta técnica, surgem [12]:

- Coeficientes de expansão térmica;
- Densidades;
- Diagramas de fase;
- Etapas de sinterização;
- Expansão térmica linear;
- Expansão térmica volumétrica;
- Ponto de amolecimento;
- Temperatura de decomposição;
- Temperatura de sinterização;
- Temperatura de transição vítrea;
- Transição de Fase.

1.3.4 – Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

Esta análise foi desenvolvida de modo a caracterizar o comportamento mecânico de um material quando este é submetido a forças dinâmicas (frequência – carga oscilante) num programa controlado de temperatura. No geral, uma análise de DMA depende do módulo de operação [12].

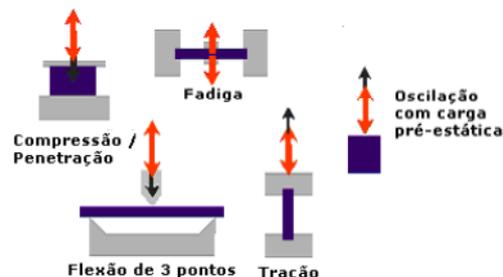


Figura 1.16 – Módulos de operação de DMA [12].

Flexão de três pontos

A amostra é suportada nas duas extremidades enquanto um terceiro ponto central aplica uma força de cima para baixo. O espaçamento entre os dois pontos extremos deve estar de acordo com as normas técnicas [12].

Compressão / Penetração

Na compressão, a amostra (borrachas, espumas, biopolímeros, materiais viscosos, etc.) é colocada no porta-amostras e uma certa pressão é aplicada de cima para baixo com uma haste com ponta em forma de disco, cujo diâmetro pode variar. No entanto, na penetração, a ponta da haste tem um formato pontiagudo. Por exemplo, a penetração pode ser usada no estudo de revestimentos [12].

Fadiga

As extremidades da amostra são fixas e no centro é aplicada uma determinada força oscilatória, onde é contada a quantidade de ciclos. É medido o comportamento do material em função da oscilação e da temperatura, o qual pode ou não romper por fadiga. Esta análise é mais indicada para borrachas e polímeros. Este ensaio de fadiga pode ser também operado com uma extremidade da amostra solta, sendo uma das extremidades fixa e a outra extremidade oscilatória [12].

Oscilação com carga pré-estática

Ensaio de compressão com força oscilatória pré-estática, onde a carga máxima de compressão ocorre no ponto máximo inferior da oscilação e a carga mínima de compressão no ponto máximo superior. Deste modo, a haste nunca perde o contacto com a amostra [12].

Tração

A parte inferior da amostra é fixa no porta-amostras e a parte superior é presa à haste para o ensaio de tração uniaxial. O módulo de operação tensão é preferível nos ensaios de filmes finos e fibras e ainda amostras finas de borracha [12].

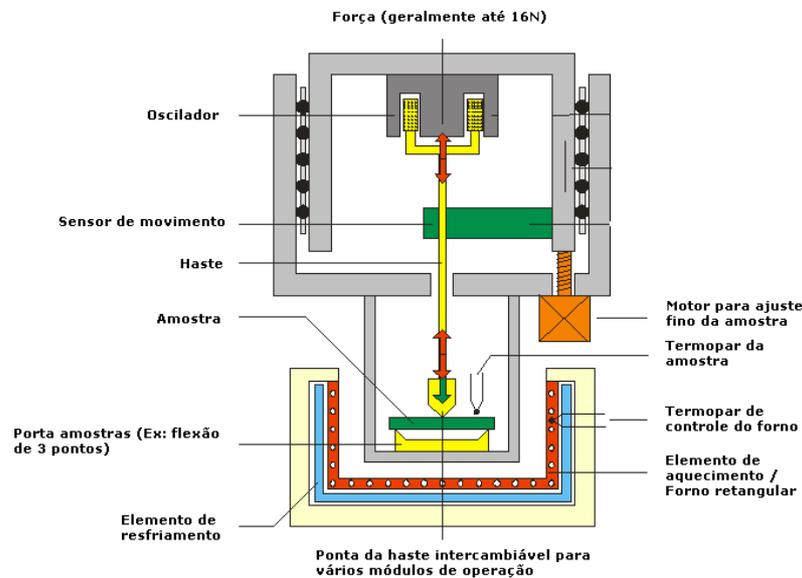


Figura 1.17 – Esquema de um equipamento DMA [12].

Aplicações da análise DMA

Entre as aplicações da análise por DMA, temos [12]:

- Propriedades visco-elásticas de líquidos;
- Comportamento de endurecimento e amolecimento de polímeros;
- Transições vítreas;
- Transições de segunda ordem;
- Caracterização de ligações cruzadas em cadeias poliméricas.

1.3.5 – LFA (Laser Flash Analysis ou Light Flash Analysis)

Em 1961, Parker et al. desenvolveu um método termo-analítico para caracterizar propriedades termofísicas, designado por laser / light flash (LFA). É uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização da difusividade térmica para uma enorme gama de materiais, incluindo materiais líquidos e viscosos [12].

Neste método, a face frontal de uma amostra em forma de disco é levemente aquecida por um pequeno pulso de laser ou luz de alta intensidade energética. A fonte de energia pode ser um feixe de laser (método laser flash), ou um feixe de luz oriundo de uma lâmpada de xénon (método light flash) [12].

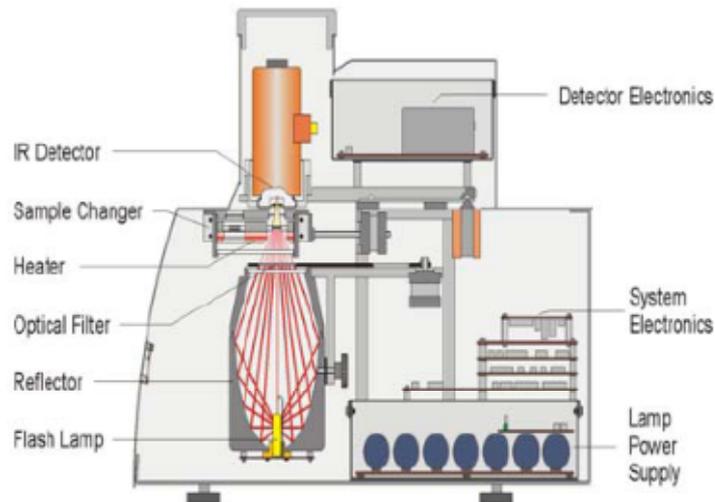


Figura 1.18 – Esquema de um equipamento LFA [12].

O aumento da temperatura na face frontal de incidência da amostra criado pelo feixe de laser ou pelo feixe de luz difunde através da amostra, originando o aumento da temperatura na face superior inversa [12].

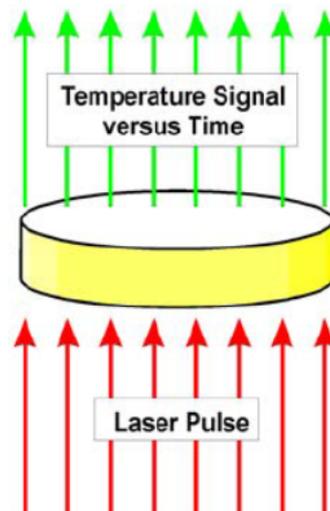


Figura 1.19 – Esquema de aquecimento da parte superior inversa [12].

1.3.6 – Análise Termogravimétrica (TGA)

1.3.6.1 – História

Desde o início do século passado que vários investigadores se empenharam na construção de curvas de perda de massa em função da temperatura. Este processo era muito trabalhoso e consistia em aquecer as amostras até a uma determinada temperatura e pesá-las em balanças analíticas após o seu arrefecimento [10].

Em 1915, o japonês Kotara Honda fundou a termogravimetria moderna ao desenvolver uma termobalança, com a qual realizou várias investigações. Este novo instrumento permitiu a pesagem contínua da amostra. Deste modo, conseguiu verificar os momentos exactos de mudança de estruturas, assim como a velocidade e a temperatura em que ocorreram [10,12].

Mais tarde, entre 1920 e 1926, H. Saito efectuou algumas alterações na termobalança, obtendo cerca de 200 curvas termogravimétricas. Depois em 1928, Shibata e M. Fukushima transformaram a termobalança num instrumento com compensação de zero [10].

Entretanto, K. Honda continuou os seus estudos com vários precipitados em conjunto com outros colaboradores, até 1954. Posteriormente, C. Duval conduziu a termogravimetria ao seu apogeu, em 1963, ao concluir o trabalho de Honda estudando mais de mil precipitados e ao desenvolver um método analítico automatizado baseado na termogravimetria [10].

Em França, a termogravimetria nasceu em 1923 com os estudos de Marcel Guichard. Apesar de não conhecer as pesquisas de Honda, construiu uma engenhosa termobalança, cujo aquecimento do forno era feito por um bico de Bunsen e a balança detectava as variações de massa. Mais tarde, em 1926, começou a usar a electricidade para aquecer o forno e a tentar usar atmosferas de diferentes gases nos seus trabalhos [10].

Em 1934, Rigolet inverteu a posição do forno, diminuindo assim as desvantagens das correntes de convecção. Um ano depois, P. Vallet estudou a influência de vários factores, como a forma do cadinho, a taxa de aquecimento e a libertação de gases durante a decomposição [10].

Pierre Chevenard iniciou as suas investigações em 1936, na construção de uma termobalança que não apresentasse as falhas até aí descritas. Mas só posteriormente, em 1945, lançou a primeira termobalança comercial, com registo fotográfico das curvas termogravimétricas. Como este modelo não apresentava um aquecimento linear, em 1953 foi lançado um novo modelo com um eficiente mecanismo fotoeléctrico [10].

Em 1958, F. Paulik e os seus colaboradores construíram um equipamento que conseguia registar curvas TG, DTG e DTA em simultâneo [10].

Outro momento importante na evolução da termogravimetria foi em 1964 quando H. G. Wiedemann descreveu um instrumento que conseguia registar curvas TG, DTG, DTA e T vs t, em atmosferas estáticas ou dinâmicas, ou até mesmo sob vácuo [10].

1.3.6.2 – Definição

A termogravimetria é a técnica na qual é medida a variação de massa de uma amostra em função da temperatura, que está submetida a um programa de aquecimento controlado [12,13]. Na figura 1.20 estão representadas as curvas típicas de TGA e da sua derivada (DTG) [12].

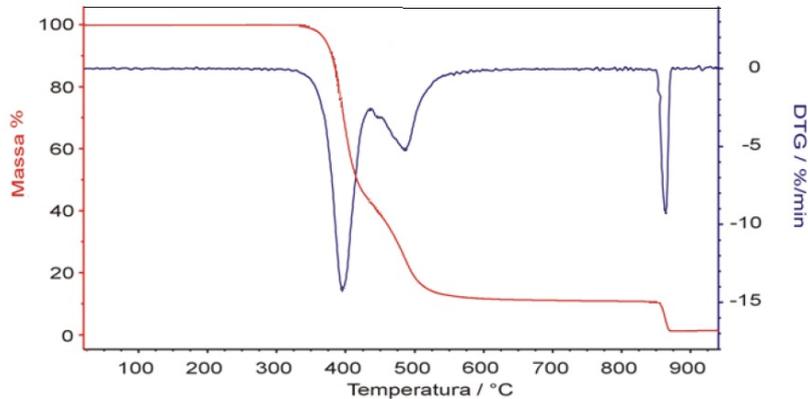


Figura 1.20 – Curvas de TGA (vermelho) e da sua derivada, DTG (azul) [12].

Geralmente, na ordenada é representada a perda de massa em percentagem, em vez de massa total. Assim, facilita a comparação entre várias curvas numa base normalizada. No entanto, existem mudanças significativas, nomeadamente na temperatura da amostra, que se podem reflectir na curva TGA quando a massa inicial varia significativamente entre ensaios [12].

Por vezes, a massa e a temperatura são apresentadas em função do tempo, permitindo a verificação aproximada da taxa de aquecimento. No entanto, para comparar com outras curvas torna-se menos vantajoso [12].

1.3.6.3 – Aplicações da TG

A termogravimetria possui incontáveis aplicações, das quais se destacam [12]:

- Calcinação e torrefacção de minerais;
- Corrosão de materiais em várias atmosferas;
- Curvas de adsorção e desadsorção;
- Decomposição de materiais explosivos;
- Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas;
- Desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante);
- Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos;

- Destilação e evaporação de líquidos;
- Determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis;
- Determinação da humidade, volatilidade e composição de cinzas;
- Estudo da cinética das reacções envolvendo espécies voláteis;
- Estudo da desidratação e da higroscopicidade;
- Identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários;
- Propriedades magnéticas como a temperatura de Curie, susceptibilidade magnética;
- Reacções no estado sólido que libertam produtos voláteis;
- Taxas de evaporação e sublimação.

1.3.6.4 – Equipamento

A termogravimetria utiliza um equipamento constituído essencialmente por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás [12]. A figura 1.21 representa um esquema geral deste equipamento [13].

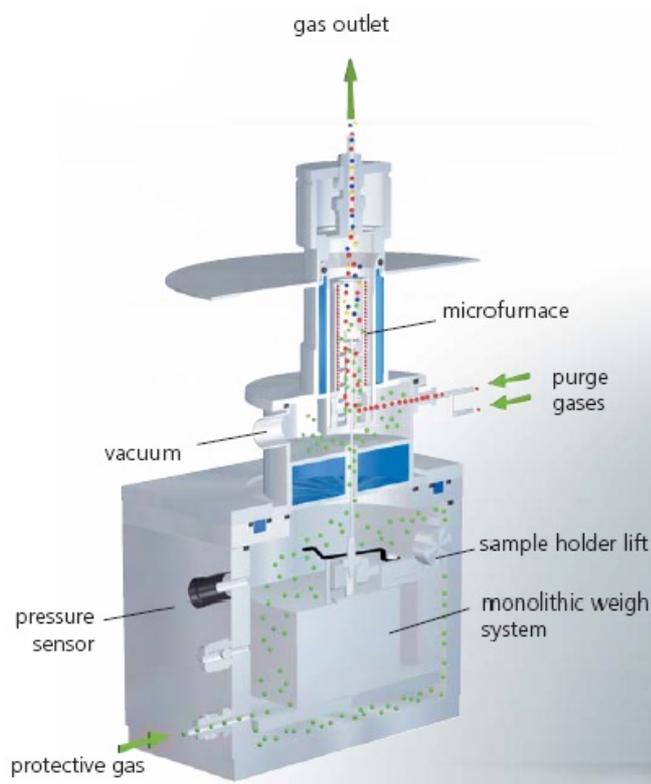


Figura 1.21 – Esquema geral de um equipamento para análise termogravimétrica [13].

Resumidamente, um equipamento de termogravimetria apresenta os seguintes componentes:



Figura 1.22 – Componentes do equipamento de Termogravimetria [12].

As especificações de cada elemento deste equipamento dependem da aplicação a que se destina, mas de um modo geral, cada constituinte apresenta as características a seguir descritas [12].

1.3.6.4.1 – Forno

Cada forno opera numa gama específica de temperatura, situada entre -170 a 2800 °C. São os materiais constituintes do aquecimento, e outros componentes, que determinam a gama de análise [12].

Nicromo e Kanthal são ligas vulgarmente usadas em fornos que atingem 1000 – 1200 °C, as quais são mais utilizadas no estudo de polímeros. Disiliceto de molibdénio (*Super Kanthal*) ou Carbetto de Silício (*Globar*) são utilizados em fornos que operam até 1700 °C [12].

São poucos os fabricantes, como Linseis, Netzsch e Setaram, que fabricam instrumentos para uso acima de 1700 °C. Refractários cerâmicos como alumina e mullita são usados para reter atmosferas controladas, e platina para suportar as amostras [12].

O limite de temperatura de alguns materiais está apresentado na tabela 1.3 [12].

Tabela 1.3 – Limite de temperatura dos materiais da resistência dos fornos [12].

Material	Temperatura aproximada (°C)
Nicromo	1100
Tântalo	1330
Kanthal	1350
Platina	1400
Globar	1500
Platina – 10% Ródio	1500
Platina – 20% Ródio	1500
Kanthal Super	1600
Ródio	1800
Molibdénio	2200
Tungsténio	2800

Estes limites são apenas aproximações, visto que o limite de operação também depende do projecto do forno, do isolamento e da atmosfera circundante [12].

Geralmente, existem quatro tipos de fornos usados para cobrir toda a área normal de estudo, de 25 a 2800 °C, correspondendo às seguintes gamas de temperatura [12]:

- -150 até 500 °C
- 25 até 1000 °C
- 25 até 1600 °C
- 25 até 2800 °C

Esta diferenciação na projecção dos fornos deve-se ao facto de que os fornos desenhados para temperaturas muito elevadas têm um desempenho insatisfatório quando utilizados a baixas temperaturas, como por exemplo a 300 °C. Os fornos para temperaturas elevadas são, geralmente, mais dispendiosos, devido à complexidade do projecto e do custo elevado dos componentes. Deste modo, a maioria dos fabricantes constrói os seus equipamentos termoanalíticos de forma modular, oferecendo então vários fornos de modo a cobrir a área de interesse específica [12].

O forno pode ser posicionado de três modos distintos na construção do equipamento. O forno pode estar acima, abaixo ou paralelo à balança, como representado na figura 1.23 [12].

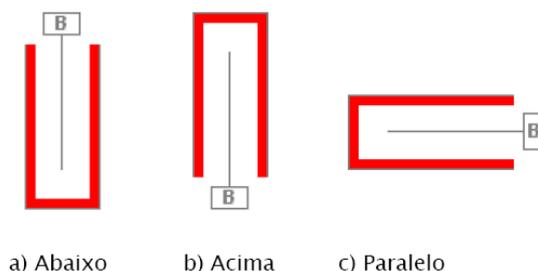


Figura 1.23 – Posicionamento do forno em relação à balança [12].

Os equipamentos mais baratos e menos sensíveis possuem o forno colocado abaixo da balança, e são usados para materiais poliméricos. Para altas temperaturas, o forno acima da balança é mais sensível [12].

1.3.6.4.2 – Programador de Temperatura

Geralmente, a taxa de aquecimento do forno encontra-se na gama de 1 a 50 °C min⁻¹, sendo controlada pelo programador de temperatura do forno. Este deve ter a capacidade de programar a temperatura de um modo linear, ou seja, a temperatura do forno deve ser directamente proporcional ao tempo, para várias gamas de temperatura, permitindo a realização de patamares [12].

1.3.6.4.3 – Termopar

O termopar é um dispositivo constituído por dois condutores eléctricos com duas junções, uma num determinado ponto cuja temperatura deve ser medida, e outra a uma temperatura conhecida. A temperatura entre as duas junções é determinada pelas características do material e o potencial eléctrico estabelecido [12].

No procedimento analítico, o termopar pode ser posicionado no forno, próximo da amostra ou na amostra, como está representado na figura 1.24.

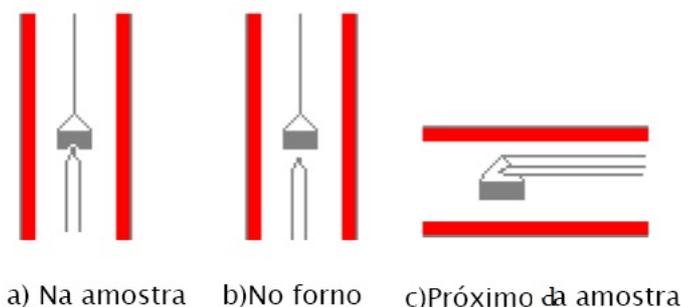


Figura 1.24 – Esquemas típicos usados no posicionamento do termopar [12].

O local mais usado é o compartimento do forno, por não causar interferências no mecanismo da balança. No entanto, o local mais indicado para controlar a temperatura da amostra é na própria amostra [12].

1.3.6.4.4 – Cadinhos

O tipo de cadinho usado depende da temperatura máxima de exposição, da natureza química da amostra, da sua quantidade e da sua reactividade [12].

O material utilizado para fabricar o cadinho pode ser platina, alumina, quartzo ou vidro, dependendo das características da análise e da amostra a analisar. Os cadinhos para amostras em pó são achatados. No entanto, é mais indicado o uso de cadinhos com paredes mais altas, de modo, a evitar o inchamento ou projecções. Estes tipos de cadinhos estão representados na figura 1.25 [12].

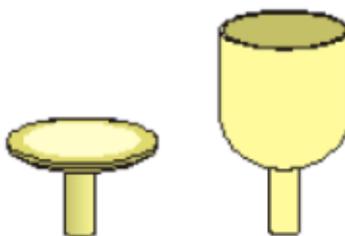


Figura 1.25 – Exemplos de cadinhos utilizados em análise termogravimétrica [12].

1.3.6.4.5 – Balança

A balança é um equipamento que permite medir continuamente a massa da amostra enquanto a temperatura e/ou o tempo variam. O termo “termobalança” é usado para definir um sistema capaz de medir a massa de uma amostra numa gama de temperatura [12].

As balanças electromagnéticas modernas possuem alta sensibilidade, de modo que sofrem uma pequena influência das vibrações e também uma pequena flutuação térmica. Esta classe de balanças é originária da electrobalança de *Cahn*. Na figura 1.26 está representado um esquema desta balança [12].

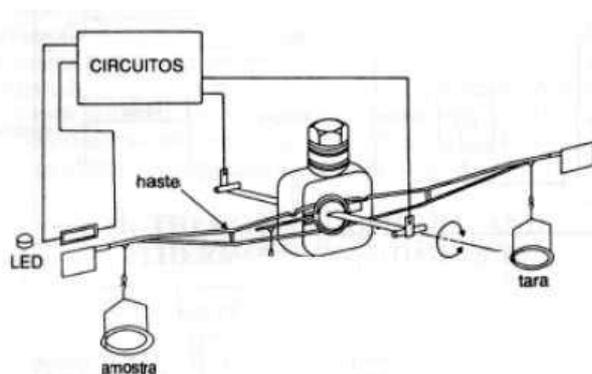


Figura 1.26 – Desenho esquemático da balança [12].

O posicionamento da haste é controlado por uma célula fotoelétrica. Assumindo que a suspensão da amostra foi submetida à tara e que a balança está em equilíbrio, adições de massa na amostra do lado esquerdo da haste irão provocar um levantamento do lado direito da mesma. É, então, fornecida corrente suficiente ao motor de torque, colocando a haste na sua posição inicial. A força do restabelecimento, e consequentemente a corrente, é proporcional a esta mudança de massa [12].

A sensibilidade típica é de 0,1 μg . Porém, não é facilmente atingida em condições de mudança de temperatura. Deste modo, 1 μg é uma sensibilidade mais realista [12].

As termobalanças são classificadas pela forma de acondicionamento da amostra, como apresentado na figura 1.27 [14].

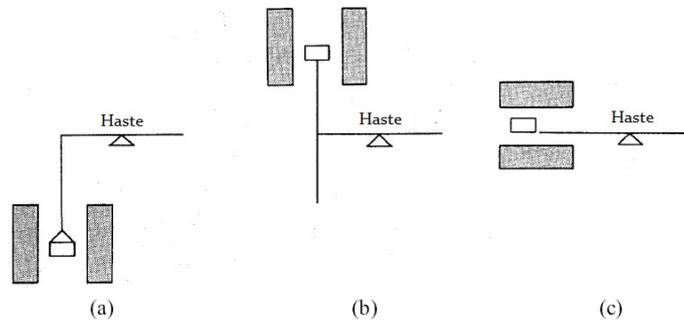


Figura 1.27 – Classificação das termobalanças: (a) Suspensa; (b) Balança de topo; (c) Horizontal [14].

As curvas de variação de massa em função da temperatura permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do resíduo [10]. Na figura 1.28, podemos observar uma possível classificação dos vários tipos de curvas termogravimétricas [14].

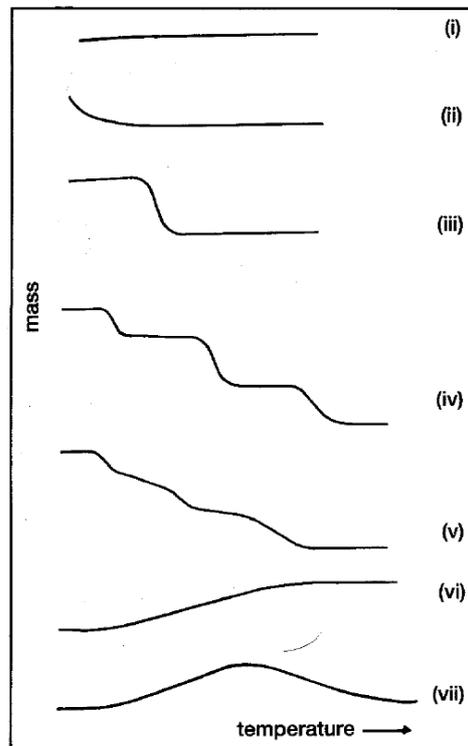


Figura 1.28 – Principais tipos de curvas termogravimétricas [13].

Nas linhas seguintes serão resumidas as características principais de cada um desses tipos [14]:

- **Curva do tipo (i):** Curva característica de uma amostra que não apresenta variações de massa no ciclo térmico aplicado.
- **Curva do tipo (ii):** A rápida perda inicial de massa é muitas vezes associada à perda de humidade da amostra ou à dessorção de gases.
- **Curva do tipo (iii):** Esta curva ilustra a decomposição de uma amostra numa única etapa.
- **Curva do tipo (iv) e (v):** Apresentam várias etapas de decomposição. No entanto, nas curvas do tipo (iv) é possível determinar as temperaturas limite de estabilidade dos reagentes. As curvas do tipo (v) aproximam-se das curvas do tipo (iv) quando a amostra é submetida a menores velocidades de aquecimento.
- **Curva do tipo (vi):** Curva típica de ganho de massa, como por exemplo, a oxidação de metais.
- **Curva do tipo (vii):** Dificilmente é observada este tipo de curva. Um exemplo é a oxidação da prata e posterior decomposição, a altas temperaturas, do óxido formado.

De modo a tornar mais eficiente a interpretação da curva termogravimétrica é comum usar simultaneamente a derivada desta curva em função do tempo, curva DTG. Assim, as etapas presentes nas curvas do tipo (iv) e (v) podem ser claramente identificados como picos nas curvas DTG, como representado na figura seguinte [14].

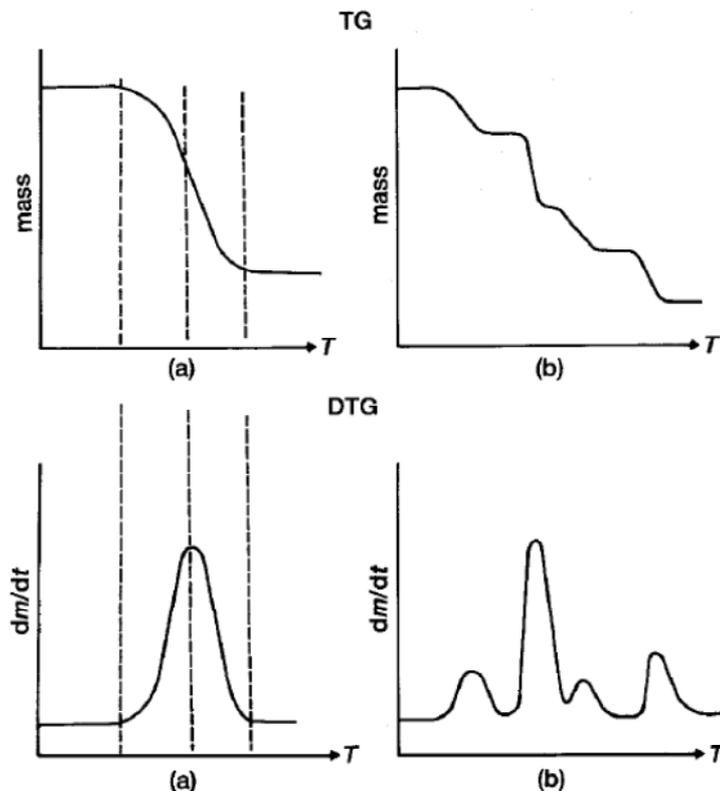


Figura 1.29 – Comparação entre as curvas TG e DTG [14].

1.3.6.5 – Factores que influenciam as Curvas Termogravimétricas

São vários os factores que afectam as curvas termogravimétricas, que podem ser agrupados em dois grandes conjuntos [10]:

➤ **Factores instrumentais**

A taxa de aquecimento do forno, atmosfera do forno, geometria do cadinho e do forno.

➤ **Características da amostra**

Quantidade, tamanho das partículas, difusividade dos gases libertados na amostra, calor de reacção, compactação da amostra, natureza da amostra, condutividade térmica da amostra.

É importante que sejam conhecidas as implicações destes factores, tornando possível retirar o máximo de proveito das curvas obtidas [10].

No entanto, muitos destes factores ainda estão a ser estudados. Embora muitos destes factores sejam constantes para uma dada termobalança (geometria do cadinho, sensibilidade da balança, etc.), existem outros que são variáveis e difíceis de controlar (tamanho das partículas da amostra, difusividade dos gases libertados na amostra, compactação, etc.) [10].

Deste modo, ainda é difícil correlacionar os dados obtidos com os vários sistemas termoanalíticos, até porque ainda não existe uma termobalança padrão, pela qual se poderiam comparar os diversos aparelhos comerciais [10].

1.3.6.5.1 – Factores Instrumentais

1.3.6.5.1.1 – Taxa de Aquecimento do Forno

No geral, a diminuição da taxa de aquecimento do forno origina uma diminuição nas temperaturas aparentes das reacções de decomposição [10].

Toma-se como exemplo a curva termogravimétrica de oxalato de cálcio monohidratado ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) com $m_i = 8,704$ e a atmosfera dinâmica de ar a 150 mL min^{-1} , representada na figura 1.30 [10].

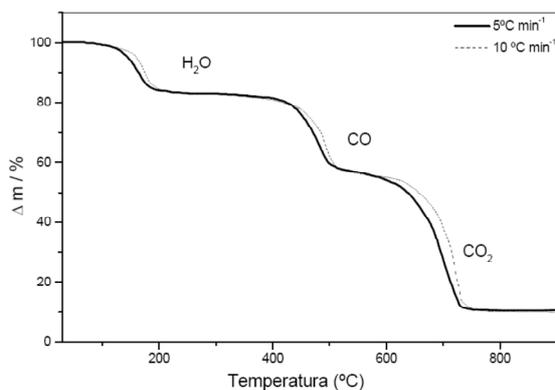


Figura 1.30 – Curva termogravimétrica do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10].

Estas curvas demonstram que uma diminuição da taxa de aquecimento promove uma diminuição acentuada tanto nas temperaturas de decomposição aparentes como na temperatura à qual a reacção se completa. As reacções lentas e irreversíveis são mais afectadas do que as reacções rápidas e irreversíveis [10].

A taxa de aquecimento também influencia na maior ou menor facilidade em detectar os compostos intermediários. Estudos realizados concluem que as taxas de aquecimento mais lentas conseguem demonstrar a existência de mais compostos intermediários que as taxas mais rápidas. Outras investigações efectuadas demonstram que a taxa de aquecimento, no estudo de amostras com grande quantidade de água, deve ser no máximo de $250\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ (aproximadamente $4\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) [10].

1.3.6.5.1.2 – Efeito da atmosfera do forno

Durante uma análise termogravimétrica, a amostra pode libertar substâncias gasosas ou reagir com um dos componentes da atmosfera do forno. No primeiro caso, a dissociação da amostra inicia-se assim que a sua pressão de dissociação se iguale à pressão parcial do gás da sua vizinhança imediata. Mas se a pressão do gás aumentar, a velocidade da reacção irá diminuir [10].

Assim, o efeito da atmosfera do forno na termogravimetria depende do tipo de reacção, da natureza dos produtos de decomposição e do tipo de atmosfera usada no forno [10].

Quando é empregue uma atmosfera dinâmica, é usado um gás inerte como gás de purga para remover os produtos gasosos libertados durante a decomposição térmica. No entanto, se o gás de purga for o mesmo que o gás libertado na reacção, não será observado qualquer efeito nas reacções irreversíveis, só serão afectadas as reacções reversíveis. Se o gás usado for oxidante ou redutor, a curva termogravimétrica será afectada ou não, dependendo da reacção que ocorrer [10].

Por outro lado, quando é utilizada uma atmosfera estática, se a amostra libertar um gás reversivelmente, quando a temperatura do forno aumenta, a mesma começa a dissociar-se assim que a pressão de dissociação excede a pressão do gás na sua vizinhança. Visto que se trata de um sistema de temperatura dinâmico, a velocidade específica da reacção de decomposição aumenta, assim como a concentração do gás em torno da amostra devido à decomposição desta. Se a concentração de gás aumenta, a velocidade de reacção diminui. No entanto, a concentração de gás em volta da amostra é continuamente alterada devido a correntes de convecção do forno, sendo esta uma das razões para que a atmosfera estática não seja recomendada [10].

De modo a obter resultados reprodutíveis, é usada uma atmosfera dinâmica em condições rigorosamente controladas [10].

Na figura 1.31 está representado o efeito da atmosfera (inerte e oxidante) numa curva termogravimétrica. A amostra é oxalato de cálcio monohidratado ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), com os seguintes parâmetros [10]:

Tabela 1.4 – Dados da análise termogravimétrica do oxalato de cálcio monohidratado.

Massa	10,460
Suporte de amostras	α -alumina
Taxa de aquecimento	$20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$
Gás de purga	100 mL min^{-1}

A seguir mostra-se o gráfico que caracteriza o efeito da atmosfera numa curva termogravimétrica.

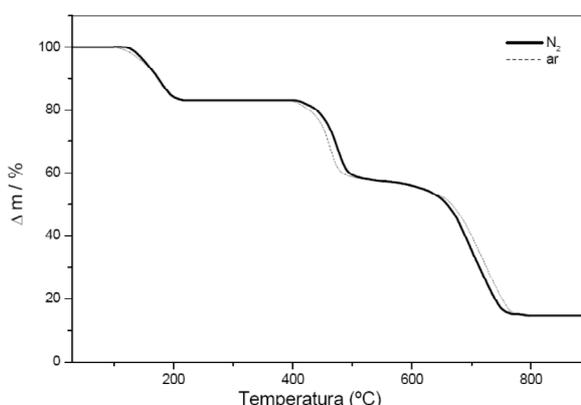


Figura 1.31 – Curva termogravimétrica de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10].

Relativamente ao gás de purga, mesmo que não ocorra nenhuma reacção entre a amostra e a atmosfera, a transferência de calor pelo gás afecta os resultados. A condutividade térmica dos gases tem a seguinte relação: $\text{He} > \text{N}_2 > \text{ar} > \text{CO}_2$. Deste modo, a velocidade de decomposição térmica de uma substância também será maior com uma atmosfera de He [10].

1.3.6.5.1.3 – Outros factores instrumentais

Existem outros factores que podem alterar a forma das curvas termogravimétricas, tais como: a geometria do cadinho, o forno, a posição do cadinho e a sensibilidade da termobalança. Estes factores são controlados, de forma geral, pelos fabricantes destes sistemas termoanalíticos [10].

1.3.6.5.2 – Características da amostra

Os factores ligados às características da amostra devem ser sempre considerados, de modo a obter o máximo de informação a partir das curvas termogravimétricas [10].

1.3.6.5.2.1 – Massa da amostra

De uma forma geral, quanto maior for a massa da amostra, maiores serão as temperaturas inicial e final de decomposição térmica, excepto se a reacção de decomposição for exotérmica. Pequenas quantidades de amostra permitem detectar mais facilmente a presença de compostos intermediários do que grandes quantidades [10].

1.3.6.5.2.2 – Tamanho das partículas da amostra

Embora já tenham sido efectuados vários estudos, ainda não se conhece totalmente os efeitos que este factor provoca nas curvas TG. De um modo geral, a diminuição do tamanho das partículas origina uma diminuição das temperaturas da reacção de decomposição inicial e final [10].

1.3.6.5.2.3 – Calor de reacção da amostra

A temperatura do forno deve ser a mesma que a temperatura da amostra. No entanto, o calor envolvido nas reacções que ocorrem com a amostra pode alterar a forma das curvas termogravimétricas, pois altera esta desigualdade. Nalguns casos, esta diferença, que também depende da taxa de aquecimento aplicada, pode estar acima dos 10 °C, para reacções exotérmicas, ou abaixo dos 10 °C, para reacções endotérmicas [10]. Este efeito pode ter uma importância considerável, principalmente quando se pretende determinar constantes cinéticas a partir de curvas TG [10].

1.3.6.5.2.4 – Solubilidade de gases em sólidos

Embora estudos realizados tenham provado a existência deste factor, este dificilmente é medido ou até mesmo eliminado, visto que geralmente é desconhecido [10].

A concentração de substâncias dissolvidas pode ser diminuída ao se utilizar cadinhos rasos sem tampa, distribuindo a amostra segundo uma camada fina e fazendo atravessar um gás inerte pelo forno [10].

Para secar precipitados que contenham grandes quantidades de água ou de outros solventes, devem ser aplicadas taxas de aquecimento muito lentas, de modo a minimizar este efeito [10].

1.3.6.5.2.5 – Compactação, quantidade e condutividade térmica da amostra

Estes efeitos têm sido pouco estudados, devido ao facto de ser muito difícil retratar um determinado conjunto de condições experimentais [10].

A condutividade térmica da amostra depende da sua densidade, a qual depende do tamanho das partículas e da sua compactação. A densidade também pode variar à medida que vai ocorrendo a reacção, devido a processos de fusão, conversão numa outra substância ou sinterização [10].

A quantidade também tem influência nas curvas termogravimétricas, pois, de uma forma geral, uma curva obtida com 1 mg será diferente de uma curva obtida com 100 mg [10].

1.3.6.6 – Causas de erro na Termogravimetria

São várias as causas de erro que podem influenciar as curvas termogravimétricas. Nos trabalhos mais precisos, estes erros devem ser eliminados através das devidas correcções. No entanto, deve-se saber qual a dimensão destes erros em qualquer situação [10].

1.3.6.6.1 – Impulsão do gás sobre o cadinho e o seu suporte

À medida que a temperatura se eleva, este efeito origina um aumento aparente de peso do cadinho, que pode ser estabelecido fazendo-se uma análise termogravimétrica ao cadinho vazio. O aumento aparente do peso do cadinho também depende do material com o qual foi fabricado. Por exemplo, este efeito é bem menor para um cadinho de platina do que para um cadinho de porcelana [10].

1.3.6.6.2 – Correntes de convecção e turbulência do forno

O fluxo ascendente de ar quente no cadinho provoca perda de peso. Por outro lado, a turbulência do ar origina ganho de peso. Estes efeitos dependem directamente do tamanho e da forma do cadinho. Estudos realizados mostraram que aplicar uma atmosfera dinâmica também provoca ganho de peso, que é proporcional ao fluxo do gás e ao seu peso molecular [10].

1.3.6.6.3 – Medições de temperatura e calibração

É normal considerar que a temperatura da amostra é a mesma indicada pelo termopar que está localizado na sua proximidade. No entanto, pode haver uma ligeira diferença, que depende de vários factores: da reacção de decomposição que está a ocorrer (endotérmica ou exotérmica), da geometria do cadinho e do seu suporte, da taxa de aquecimento aplicada e da condutividade térmica da amostra. Assim, torna-se necessário realizar tanto a calibração de pares termoeléctricos como a aplicação de correcções, principalmente para estudos cinéticos [10].

1.3.6.6.4 – Outros erros

Existem outras causas de erros, tais como: flutuações no sistema da balança, efeitos de indução provocados pelo forno, efeitos electrostáticos sobre as peças que compõe a suspensão da balança e reacções da amostra com o cadinho. As termobalanças modernas já são construídas de modo a minimizar estes efeitos, desde que estas sejam devidamente instaladas num local apropriado (temperatura e humidade do ar controladas, livre de vibrações, etc.) e que sejam tomadas as devidas precauções para uma boa utilização, de acordo com o manual do fabricante [10].

1.4 – Análise Cinética

Através de análises efectuadas por termogravimetria, é possível aplicar métodos que permitem compreender os mecanismos dos processos químicos e físicos que ocorrem durante a degradação térmica dos materiais [15].

Assim, considerando a degradação térmica de um determinado sólido, que está submetido a uma evolução térmica não isotérmica, que tem início a uma temperatura T_0 e sofre uma variação linear de temperatura, $T = T_0 + \beta \cdot t$, a taxa de consumo desse mesmo material pode ser determinada por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad (1)$$

em que $\alpha = \frac{(m_0 - m_t)}{(m_0 - m_f)}$ define a fracção de sólido que sofre decomposição durante o processo térmico. O termo m_0 designa a massa inicial, m_t designa a massa no instante t e m_f é a massa final. O termo $k(T)$ é função da temperatura que, no caso dos sólidos, pode ser definida através da equação de Arrhenius:

$$k(T) = A e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (2)$$

em que A é o factor pré-exponencial, E é a energia de activação e R é a constante dos gases ideais.

Considerando que o modelo cinético é representado por uma reacção química de ordem n , a função de conversão é designada por:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

Tendo em conta uma taxa de aquecimento constante β e substituindo as equações (2) e (3) na equação (1), obtém-se uma equação diferencial [15]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = (1 - \alpha)^n A e^{\frac{-E\alpha}{RT}} \quad (4)$$

Foram propostos vários métodos, com base nesta equação, para tratar os dados obtidos por termogravimetria, como por exemplo, o método de Flynn-Hall-Ozawa [15].

Através do método de Flynn-Wall-Ozawa é possível obter os parâmetros cinéticos da reacção, os quais resultam dos dados de perda de massa em função da temperatura, a várias taxas de aquecimento. Para um grau de conversão genérico e integrando a equação (4), obtém-se:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = g(\alpha) = \frac{A}{B} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E\alpha}{RT}} dT \quad (5)$$

onde $g(\alpha)$ representa o integral da função de conversão, o qual é geralmente apresentado como $g(\alpha) = \frac{AE\alpha}{BR} p(x)$, onde $x = \frac{E\alpha}{RT}$ e $p(x)$ uma aproximação do integral em ordem à temperatura, visto que o mesmo não tem solução analítica. Doyle apresentou uma das aproximações, onde $\ln p(x) = -5,33 - 1,05x$.

Considerando $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$, uma reacção de primeira ordem e aplicando a aproximação de Doyle, obtém-se a equação de Flynn-Wall-Ozawa.

$$\log(\beta) = -\frac{0,457E}{R} \frac{1}{T} + \left\{ \log \left[\frac{AE\alpha}{g(\alpha)R} - 2,315 \right] \right\} \quad (6)$$

Com esta equação, a energia de activação pode ser determinada para diferentes taxas de conversão, sem o conhecimento da ordem da reacção, através da representação $\log(\beta)$ em função de $1/T$ [15].

2

Procedimento Experimental

2. Procedimento Experimental

2.1 - Equipamentos e reagentes

Foram utilizados vários equipamentos na preparação, produção e caracterização dos materiais de carbono envolvidos neste trabalho. Entre eles:

- Moinho de Facas
- Placa de Agitação ERT
- Estufa Memmert
- TGA, modelo TG 1500+ da Rheometric Scientific (controlado pelo software RSI Orchestrator v6.3.2)
- STA, modelo STA 6000 da Perkin-Elmer (controlado pelo software PYRIS v.9.1)



Figura 2.1 – Equipamento TGA.



Figura 2.2 – Equipamento STA.

Os reagentes utilizados na activação química por impregnação foram:

- NaOH da Pronolab (p.a.)
- KOH da Merck (p.a.)
- H₃PO₄ a 85% da Riedel-de Haen (p.a.)

Nos equipamentos de análise térmica foi utilizado como gás inerte, o Hélio 4.6, fornecido pela Linde (pureza 99,996).

2.2 – Procedimento experimental

2.2.1 – Impregnação do precursor

Foram preparadas soluções de diferentes concentrações (0,3M; 1M e 3M) dos vários agentes químicos impregnantes activantes utilizados neste trabalho, NaOH, KOH e H₃PO₄.

Como precursor foi utilizada a cortiça, cujos pedaços foram impregnados com as várias soluções previamente preparadas.

Os vários tubos de ensaio com as amostras, foram submetidos a pré-secagem na estufa.

Após a secagem das amostras, os tubos de ensaio foram devidamente fechados com rolhas de borracha, até as amostras serem submetidas aos ensaios de análise termogravimétrica.

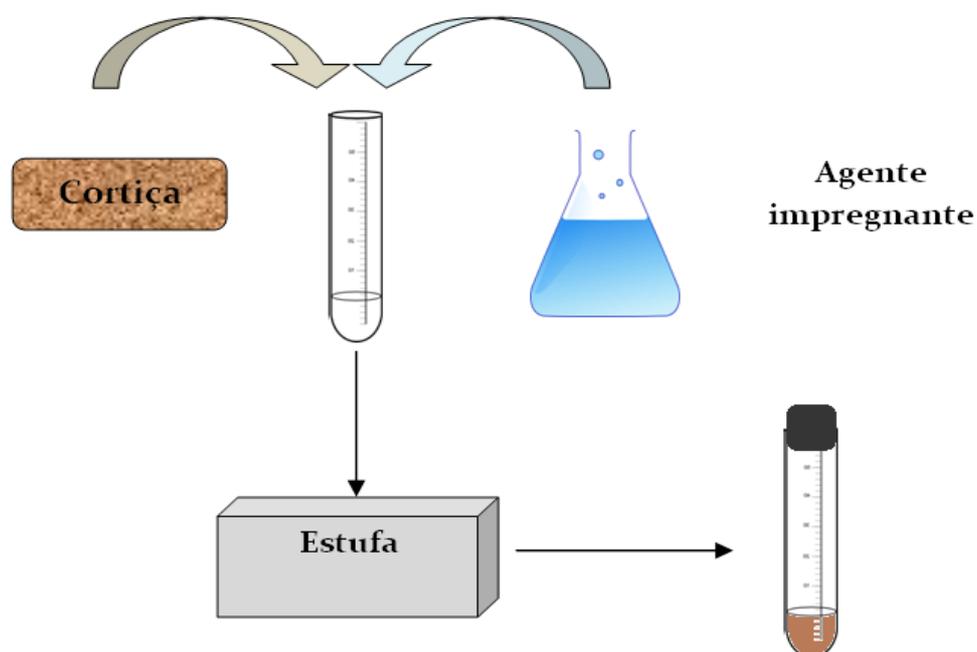


Figura 2.3 – Esquema da impregnação da cortiça.

2.2.2 – Análises Térmicas

Foram realizados ensaios de análise térmica simultânea (STA) com apenas pedaços da cortiça. A amostra permaneceu a 35 °C durante 5 minutos, e depois foi aquecida até 900 °C a quatro taxas de aquecimento distintas: 5, 10, 20 e 50 °C min⁻¹.

A amostra foi analisada numa atmosfera inerte de hélio a 20 mL min^{-1} .

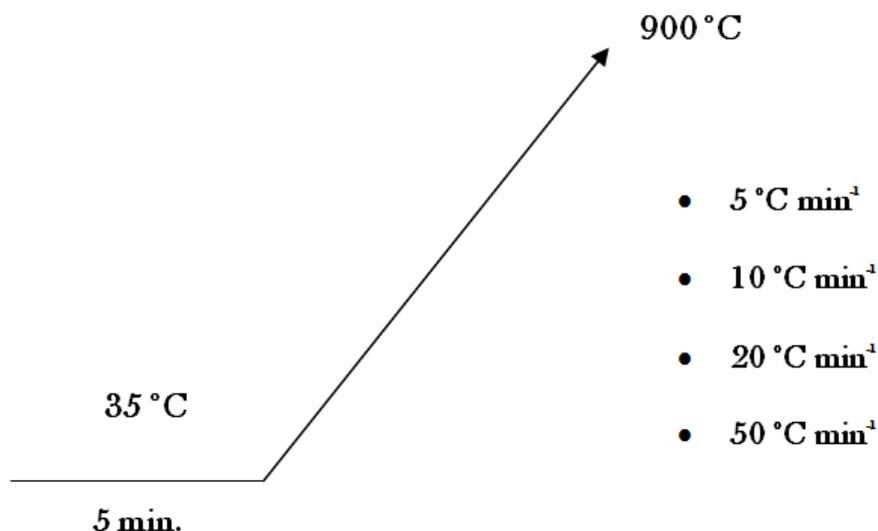


Figura 2.4 – Programa de aquecimento utilizado na análise térmica simultânea.

A cortiça também foi submetida a ensaios de análise termogravimétrica, assim como as amostras de cortiça impregnadas com agentes químicos previamente preparadas.

Antes de cada ensaio, foi efectuado um condicionamento do forno a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, entre 35 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Este condicionamento teve como objectivo diminuir a influência da última amostra na análise seguinte.

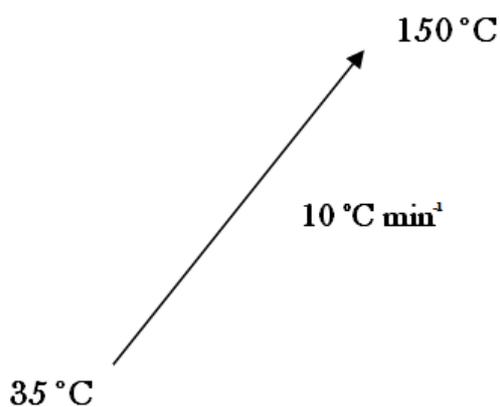


Figura 2.5 – Esquema do condicionamento efectuado antes de cada análise.

Em cada análise foi definida uma gama de temperatura e uma taxa de aquecimento. Inicialmente, foi colocada uma pequena porção da amostra no cadinho e este foi levado ao forno.

De forma análoga à análise térmica simultânea, cada amostra foi aquecida até 35 °C, onde permaneceu durante 5 minutos, de modo a estabilizar a temperatura e começar a análise. A partir dos 35 °C, a amostra foi sendo aquecida à taxa de aquecimento previamente programada, até aos 900 °C, numa atmosfera inerte de hélio.

Enquanto a análise decorria, foi registada a perda de massa da amostra (mg) em função da temperatura (°C) em que a amostra estava submetida.

Após a análise, o cadinho foi retirado do forno, as cinzas removidas e o cadinho foi lavado com acetona e levado à estufa para secar.

3

Apresentação e Interpretação de Resultados

3. Apresentação e Interpretação de Resultados

3.1 – Cortiça

A análise termogravimétrica realizada com o precursor, na ausência de qualquer agente impregnante no TGA 1500+ da Rheometric, é apresentada na figura 3.1. Aparelho este, que seria utilizado nas restantes análises.

No gráfico seguinte verifica-se a perda de massa do precursor (cortiça) em função do aumento da temperatura, usando várias taxas de aquecimento: 3, 5, 10, 15, 20, 30 e 50 °C min⁻¹.

A temperatura foi convertida em Kelvin (K) e a massa das amostras foi normalizada ao máximo, de modo aos valores poderem ser comparáveis, e a curva foi suavizada.

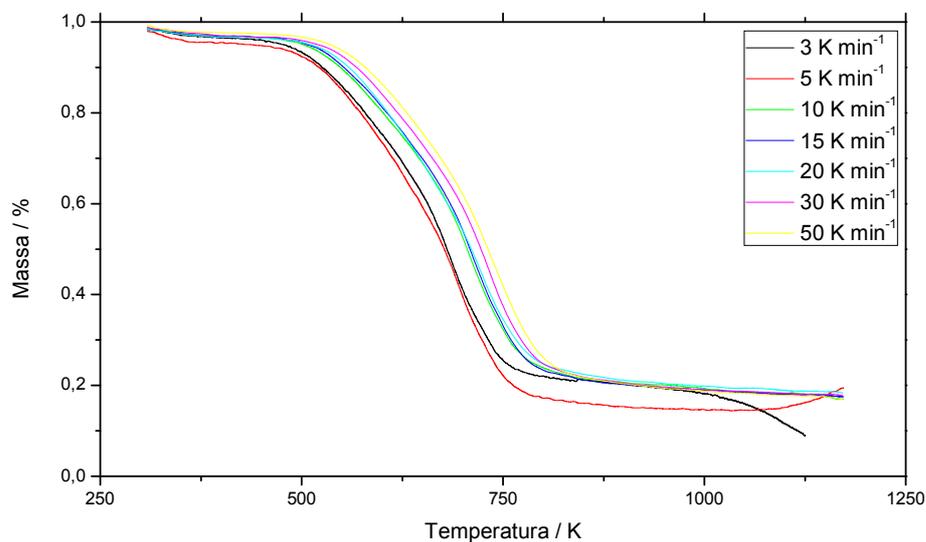


Figura 3.1 – Análise termogravimétrica do precursor cortiça no equipamento TG modelo 1500+

Com o intuito de calcular valores da energia de activação, utilizando o método de Flynn-Wall-Ozawa, foi calculada a massa ponderada das amostras, através da seguinte expressão:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f}$$

em que:

α – massa ponderada

m_0 – massa máxima da amostra

m_f – massa mínima da amostra

m_t – massa no instante t

Verifica-se uma perda de massa significativa com todas as taxas de aquecimento utilizadas, que ocorre de forma diferenciada ao longo da gama de temperatura estudada. A degradação térmica do precursor divide-se numa primeira fase entre 0 e 100 °C, depois entre 110 e 210 °C, seguindo-se uma fase entre 250 e 510 °C, outra até 900 °C. De forma detalhada a primeira fase deve-se fundamentalmente à libertação de água, seguindo depois uma fase de estabilização de massa até aproximadamente 200 °C. Na fase seguinte há uma forte redução de massa, que só diminui o seu ritmo em torno dos 500 °C, sofrendo um abrandamento até uma temperatura situada na gama entre os 700 e os 800 °C. Tendo também por base outros trabalhos só a partir desta temperatura a taxa de decomposição diminui significativamente [16]. Observa-se também que esta diminuição está dependente da taxa de aquecimento a que se submeteu a amostra do precursor.

Se relacionarmos esta variação de massa com a composição do precursor, podemos fazer a correspondência entre a fase da decomposição acentuada com a degradação dos polissacarídeos (hemicelulose e celulose, em torno dos 280 °C), da suberina (~350 °C) e finalmente da lenhina (entre 300 e 500 °C).

Merece nota de referência a capacidade de separação dos vários termogramas, alguns com taxa de aquecimento muito próxima, apesar do tempo de utilização deste equipamento ser bastante considerável e também a sua tecnologia não poder ser considerada de última geração.

Os resultados foram analisados e verificou-se a que temperaturas foram atingidas determinadas conversões da degradação da amostra: 10, 30, 50, 70 e 90 %.

De seguida, fez-se a representação gráfica do logaritmo de cada taxa de aquecimento (β) utilizada em função do inverso da temperatura correspondente em cada conversão.

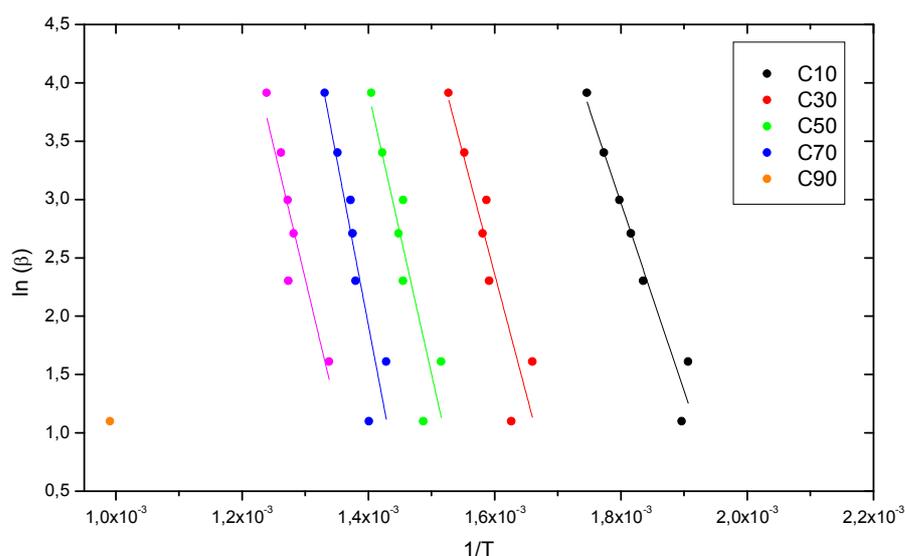


Figura 3.2 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.

Foi adicionada a recta que melhor se ajusta aos pontos, tendo sido um dos pontos desprezado por se encontrar muito afastado dos restantes. Estas rectas estiveram na base do cálculo das energias de activação respectivas, através da expressão:

$$\text{declive da recta} = \frac{-E_a}{R}$$

sendo o declive da recta calculado através da equação da recta:

$$Y = A + BX$$

E_a é a energia de activação e R é a constante dos gases ideais ($8,314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Na tabela 3.1, surgem as várias energias de activação para as conversões correspondentes.

A cadência dos valores da energia de activação calculados parece ser bastante coerente, assim como a sua oscilação, o que reforça a qualidade dos valores obtidos e as condições experimentais utilizadas.

Tabela 3.1 – Energia de activação da cortiça analisada por TGA.

Conversão (%)	Energia de Activação (kJ mol^{-1})
10	133,9
30	170,5
50	200,7
70	236,3
90	188,9

Ensaio análogos com a cortiça foram realizados por análise térmica simultânea, STA, com resultados concordantes qualitativamente com os obtidos por TGA.

3.2 – Hidróxido de Sódio, NaOH

3.2.1 – Cortiça impregnada com uma solução 0,3M de NaOH

As amostras de cortiça impregnadas com soluções de NaOH foram igualmente submetidas a testes de termogravimetria, nos quais se pode verificar a perda de massa em função do aumento da temperatura, usando várias taxas de aquecimento.

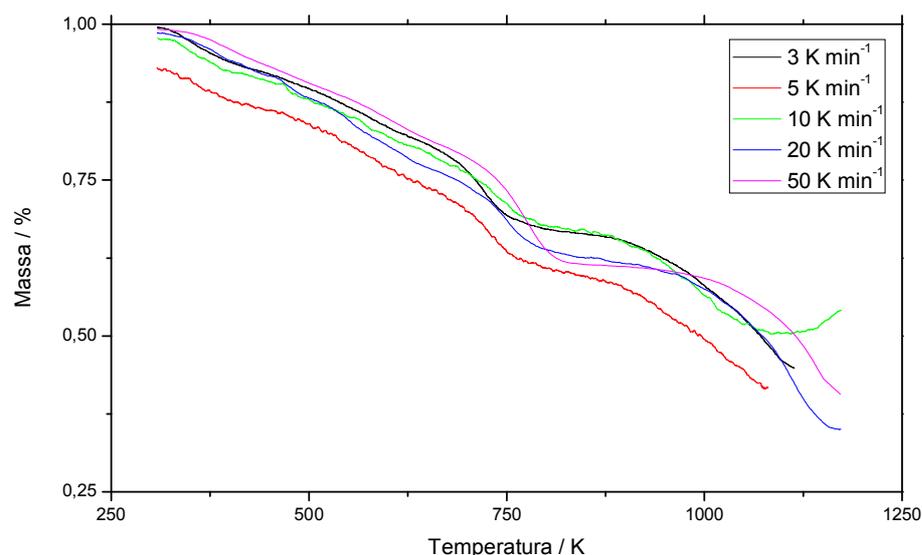


Figura 3.3 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 0,3 M de NaOH.

A análise da figura 3.3 mostra claramente uma mudança no perfil da perda de massa ao longo da gama de temperaturas estudada, quando comparado com o precursor isoladamente. No caso da impregnação com a solução de concentração 0,3 M de NaOH, observa-se uma perda contínua de massa ao longo de toda a gama de temperatura analisada. Não é perceptível uma tendência para estabilização da massa do material de carbono, verificando-se uma redução da massa inicial em cerca de 70% quando a temperatura atinge os ~1100 K. Observa-se a tendência para a formação de um patamar a temperatura intermédia, ~700 a ~900 K, que deve estar associado ao término da degradação de alguns componentes da cortiça na presença de NaOH e ao início da decomposição de outros ou derivados dos primeiros, quando a temperatura se eleva.

Nesta análise deveremos ter em linha de conta também o comportamento de decomposição térmica do hidróxido de sódio e de outras espécies, que resultam da sua reacção com os vários polímeros que compõem a cortiça. Para tal, devemos ter em linha de conta aspectos como a temperatura de fusão do NaOH ($T_f = 596$ K), as reacções com a suberina, lenhina e outros constituintes, também com os subprodutos entretanto formados, entre outros.

Após os cálculos, são apresentadas as rectas para o cálculo da energia de activação.

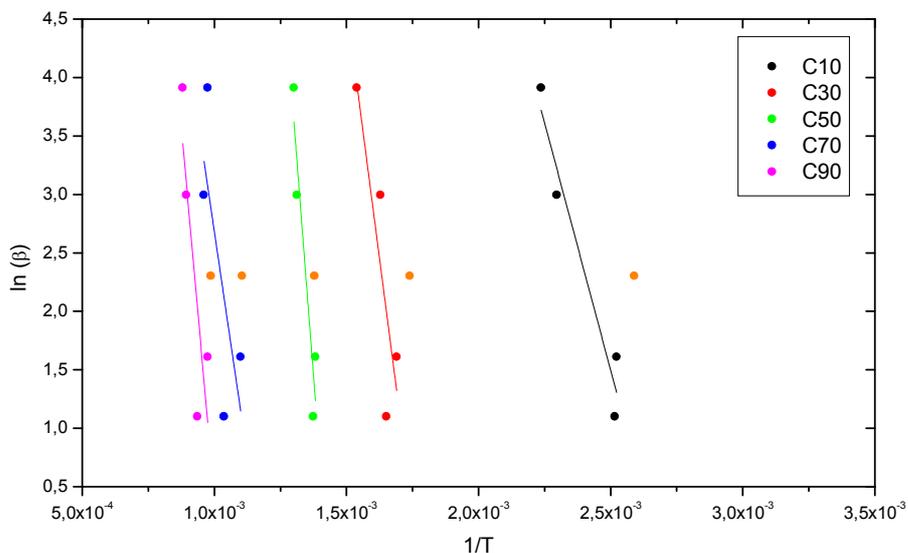


Figura 3.4 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.

A taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ foi desprezada, pois os valores não se encontram ajustados com os restantes.

Através do declive das rectas, foram calculadas as energias de activação, que se encontram na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Energia de activação da cortiça impregnada com 0,3M de NaOH.

Conversão (%)	Energia de Activação (kJ mol ⁻¹)
10	70,38
30	144,81
50	244,13
70	127,95
90	210,39

Os valores são mais irregulares do que os obtidos apenas com a cortiça.

3.2.2 – Cortiça impregnada com uma solução 1M de NaOH

Foram também realizados ensaios com a cortiça impregnada com 1M de NaOH, cujas curvas de perda de massa são apresentadas na figura 3.5.

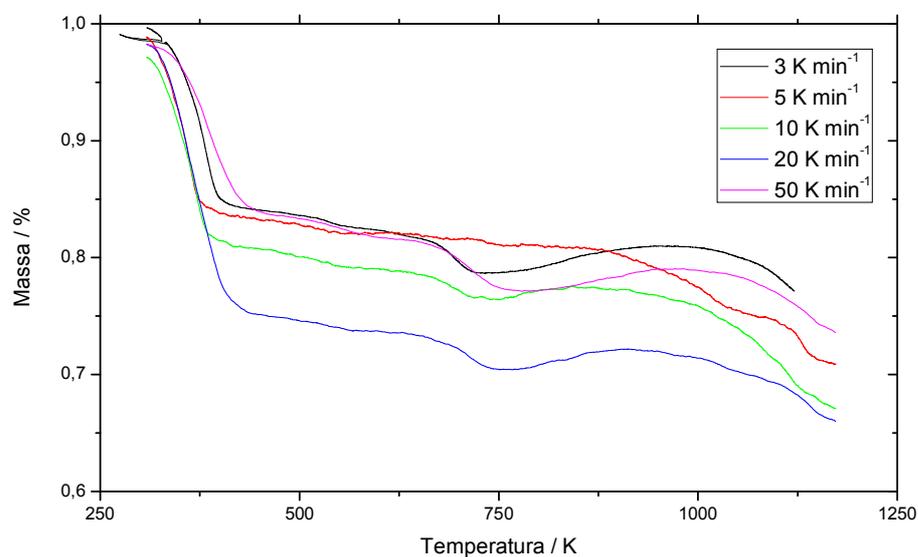


Figura 3.5 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 1 M de NaOH.

Neste caso observa-se uma redução significativa da massa do material impregnado, entre 15 a 25% da massa inicial, na gama de temperatura mais baixa. Seguindo-se depois uma tendência para a estabilização das massas para as várias taxas de aquecimento. Independentemente da rampa de temperatura utilizada, não se verifica uma redução de massa superior a 30% da massa inicial.

Foram verificadas as temperaturas em que a degradação das amostras atingia determinadas conversões. Com estes pontos, foi traçado um gráfico e adicionada a melhor recta que se ajusta a estes.

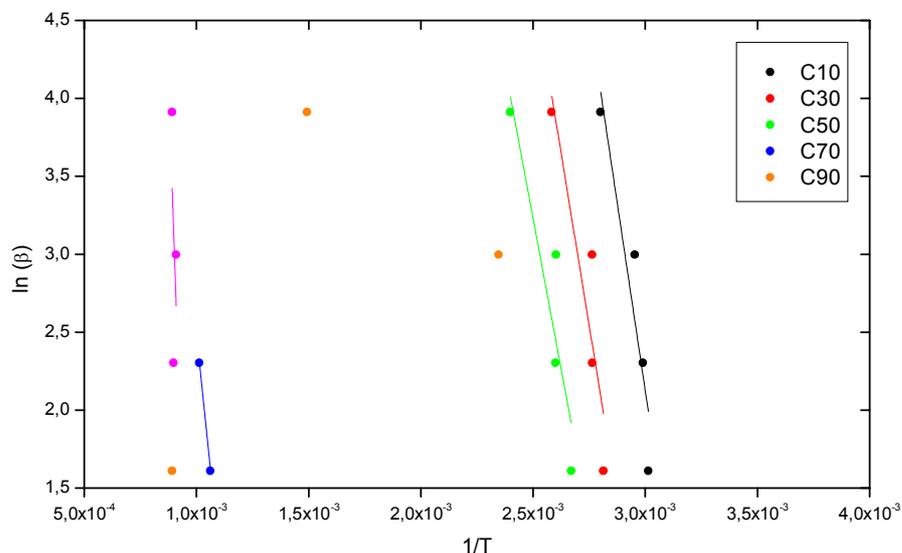


Figura 3.6 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.

No traçado das rectas que melhor se ajusta aos pontos, foram desprezados dois pontos da conversão de 70% e um ponto da conversão de 90%, pois estes não estavam ajustados com os restantes pontos.

Foi depois calculada a energia de activação para cada conversão. Os valores apresentados tendem a ser inferiores aos obtidos com a cortiça impregnada com NaOH 0,3 M, com excepção da conversão de 90%.

Tabela 3.3 – Energia de activação da cortiça impregnada com 1M de NaOH.

Conversão (%)	Energia de Activação (kJ mol ⁻¹)
10	80,18
30	73,58
50	64,26
70	116,05
90	350,98

3.2.3 – Cortiça impregnada com uma solução 3M de NaOH

Foram também realizados ensaios com a cortiça impregnada com uma solução 3M de NaOH, cujas curvas de perda de massa são apresentados na seguinte figura.

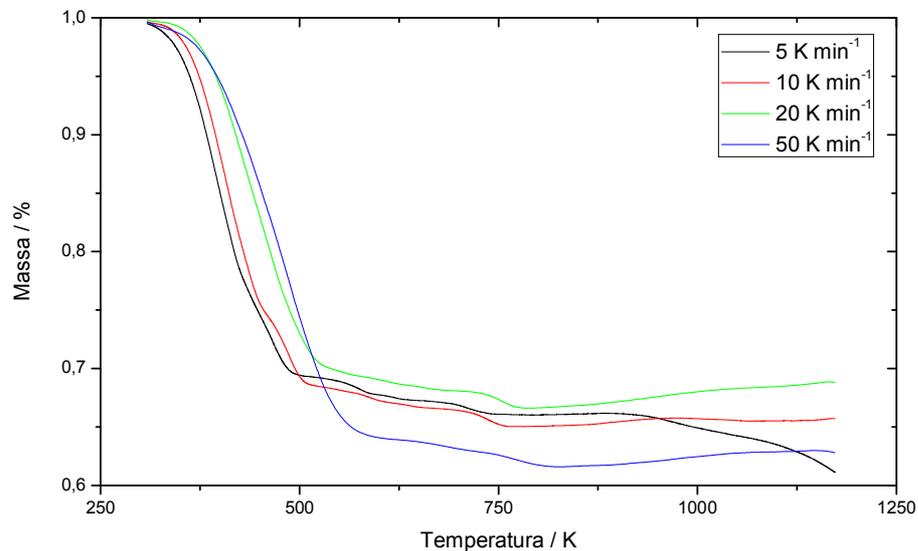


Figura 3.7 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 3 M de NaOH.

Ao analisar o gráfico, ressalta um perfil semelhante ao obtido com a cortiça impregnada pela solução 1M de NaOH. No entanto, as diferenças surgem quando se constata uma redução inicial da massa impregnada superior, neste caso para valores na ordem dos 0,65 da massa de partida. Depois desta redução inicial, observa-se uma tendência para a estabilização das massas impregnadas quando a temperatura se eleva além dos 500 K. No entanto, uma análise mais minuciosa mostra uma pequena redução de massa na gama ~500 a ~750 K, seguindo-se depois uma clara estabilização da massa na gama de temperatura mais elevada. Este comportamento está reflectido na redução das energias de activação calculadas, nomeadamente na gama de taxas de conversão intermédias.

Note-se que, para a existência de massas finais superiores no final do processo de análise termogravimétrica não deve ser alheia, a presença de maiores quantidades de NaOH utilizadas no processo de impregnação / activação.

Posteriormente, foi traçado um gráfico com o logaritmo da taxa de aquecimento e o inverso da temperatura, à qual ocorreu a conversão correspondente.

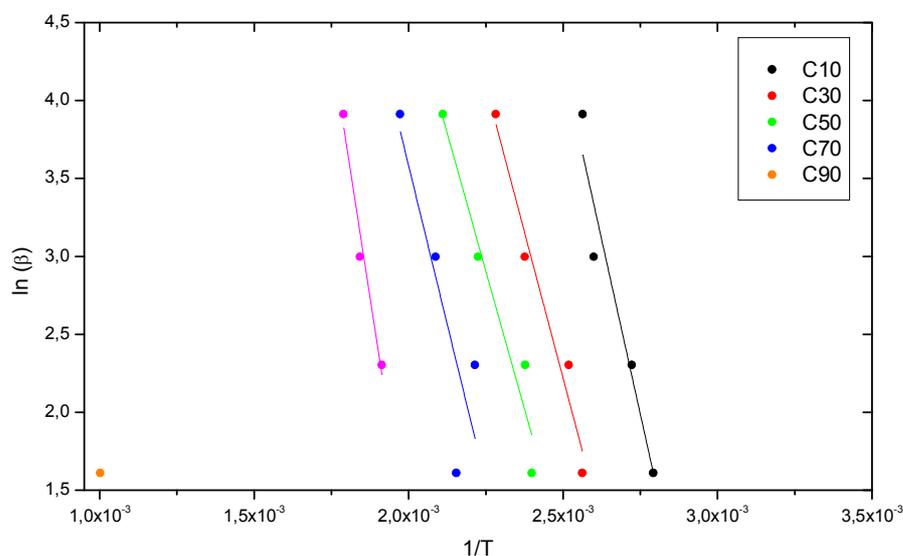


Figura 3.8 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.

O ponto, em que a cortiça impregnada com 3 M de NaOH foi queimada a $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ atinge a conversão de 90%, foi desprezado por não se ajustar aos restantes valores.

Com estes dados, foram calculadas as energias de activação para as diferentes taxas de conversão.

Tabela 3.4 – Energia de activação da cortiça impregnada com 3 M de NaOH.

Conversão (%)	Energia de Activação (kJ mol^{-1})
10	74,36
30	62,30
50	58,68
70	67,73
90	106,62

Verifica-se que estes valores são semelhantes às energias de activação que foram obtidas com a cortiça impregnada com 1 M de NaOH, nas conversões mais baixas. Nas conversões de 70 e 90 % são substancialmente inferiores.

3.2.4 – Comparação de Resultados

Fazendo uma comparação dos resultados finais, entre a cortiça e a cortiça impregnada com NaOH a várias concentrações, é possível tirar algumas conclusões.

Tabela 3.5 – Valores da energia de activação da cortiça e da cortiça impregnada com NaOH a diferentes concentrações.

Conversão (%)	Cortiça (kJ mol ⁻¹)	0,3M NaOH (kJ mol ⁻¹)	1M NaOH (kJ mol ⁻¹)	3M NaOH (kJ mol ⁻¹)
10	133,9	70,38	80,18	74,36
30	170,5	144,81	73,58	62,30
50	200,7	244,13	64,26	58,68
70	236,3	127,95	116,05	67,73
90	188,9	210,39	350,98	106,62

A principal conclusão a reter é de se conseguir uma redução significativa da energia de activação da cortiça quando a mesma é impregnada com hidróxido de sódio. Nesta perspectiva, alcança-se um dos objectivos propostos neste trabalho que consistia em confirmar a vantagem e a possibilidade de preparar um material de carbono activado numa gama de temperaturas mais baixa na presença de um agente químico como o NaOH. Noutra perspectiva, parece não ser necessário utilizar uma quantidade muito elevada de NaOH para conseguir resultados muito interessantes, nomeadamente uma activação na presença de uma solução de NaOH de concentração 1M apresenta resultados similares à de uma solução de maior concentração, 3M.

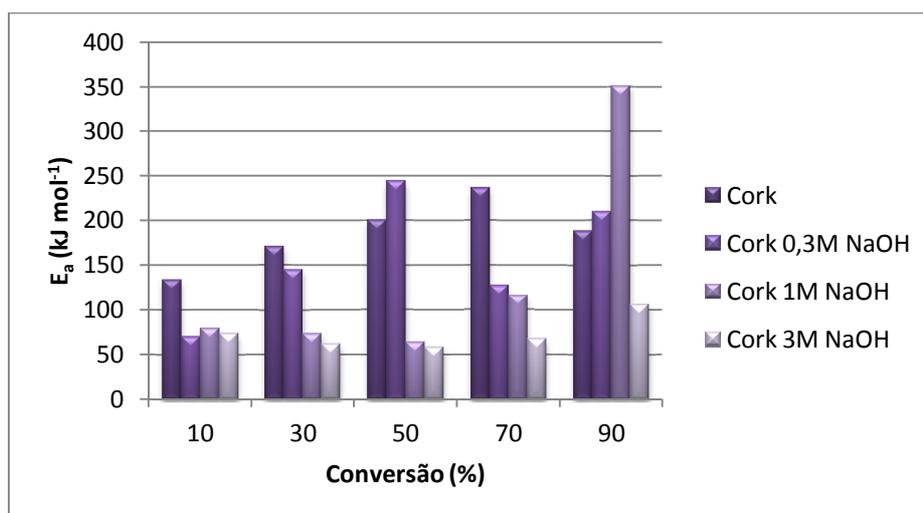


Figura 3.9 – Energia de activação da cortiça e da cortiça impregnada com NaOH.

3.3 – Hidróxido de Potássio, KOH

3.3.1 – Cortiça impregnada com uma solução 0,3M de KOH

A cortiça impregnada com 0,3M de hidróxido de potássio também foi analisada. As curvas da degradação térmica das várias amostras podem ser observadas no gráfico seguinte.

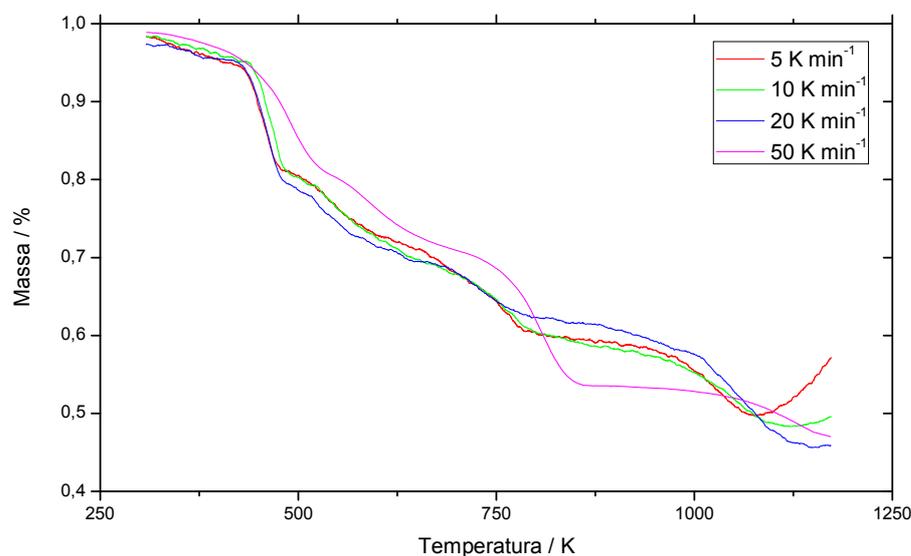


Figura 3.10 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 0,3M de KOH.

Neste caso, não se verifica uma queda tão acentuada da perda de massa, como com a cortiça impregnada com hidróxido de sódio. Verifica-se sim, uma perda de massa mais gradual, onde é possível observar alguns patamares, os quais podem resultar da reacção do hidróxido de potássio com os componentes da cortiça. Deve ser também levado em conta, o ponto de fusão mais elevado do KOH ($T_f = 693$ K) que, tal como o NaOH, manifesta alta estabilidade térmica. Factores estes que poderão explicar um aumento de massa a partir dos ~ 1100 K, principalmente na menor taxa de aquecimento utilizada.

Após os cálculos, são apresentadas as rectas para o cálculo das energias de activação para as diferentes taxas de aquecimento.

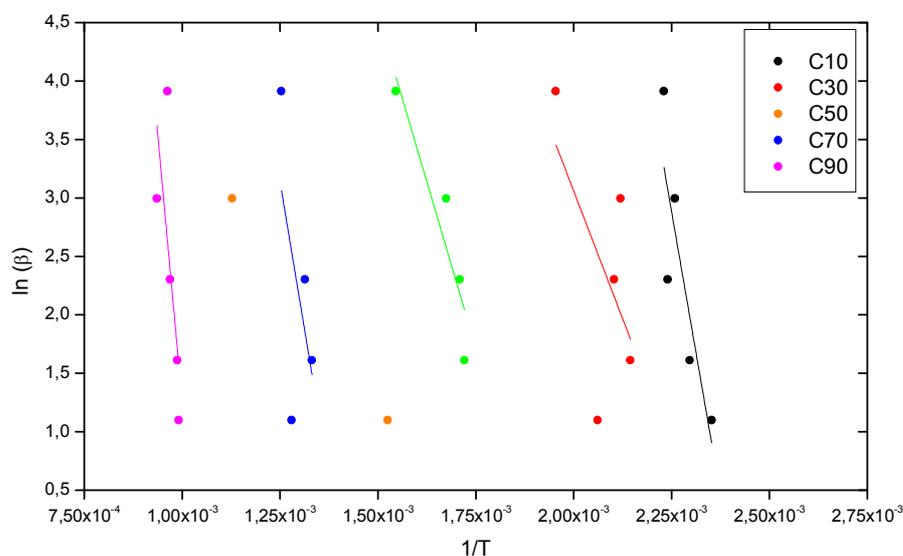


Figura 3.11 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.

Para a construção das rectas, foram desprezados dois pontos, na conversão de 50 e 70%, pois estes não se ajustam aos restantes valores.

Através do declive das rectas resultantes, foram determinadas as energias de activação correspondente, as quais se encontram na tabela seguinte.

Tabela 3.6 – Energia de activação da cortiça impregnada com 0,3M de KOH.

Conversão (%)	Energia de Activação (kJ mol ⁻¹)
10	160,65
30	72,71
50	94,69
70	168,00
90	304,52

3.3.2 – Cortiça impregnada com uma solução 1M de KOH

As curvas da degradação térmica da cortiça impregnada com 1M de KOH são apresentadas na seguinte figura.

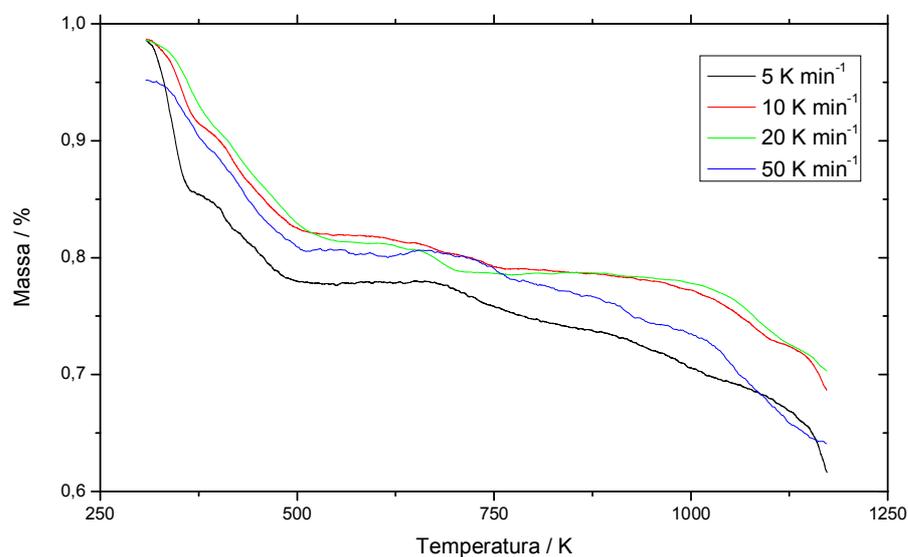


Figura 3.12 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 1M de KOH.

Posteriormente, foi calculado o logaritmo da taxa de aquecimento e o inverso da temperatura. Aos pontos resultantes foi adicionada a melhor recta de se ajusta aos mesmos.

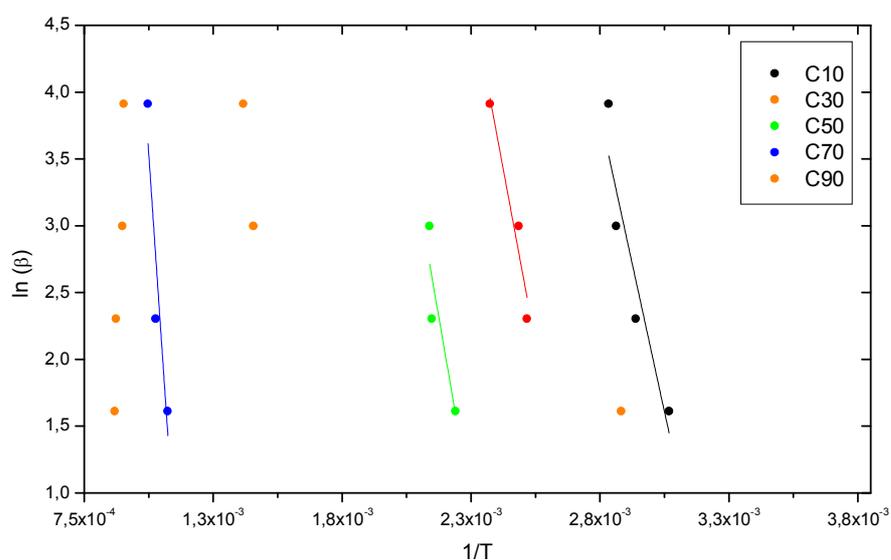


Figura 3.13 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.

Foi desprezado um ponto a cada uma das conversões de 30, 50 e 70%, pois estes não se ajustam aos restantes pontos. A conversão de 90% foi completamente desprezada, pois a recta teria uma inclinação oposta à pretendida, tendo um efeito indesejado no cálculo da energia de activação.

Tabela 3.7 – Energia de activação da cortiça impregnada com 1M de KOH.

Conversão (%)	Energia de Activação (kJ mol ⁻¹)
10	73,63
30	86,30
50	93,00
70	236,02
90	-

3.3.3 – Cortiça impregnada com uma solução 3M de KOH

O mesmo procedimento foi realizado para a cortiça impregnada com 3M de KOH. As curvas de degradação térmica das amostras são apresentadas no gráfico seguinte.

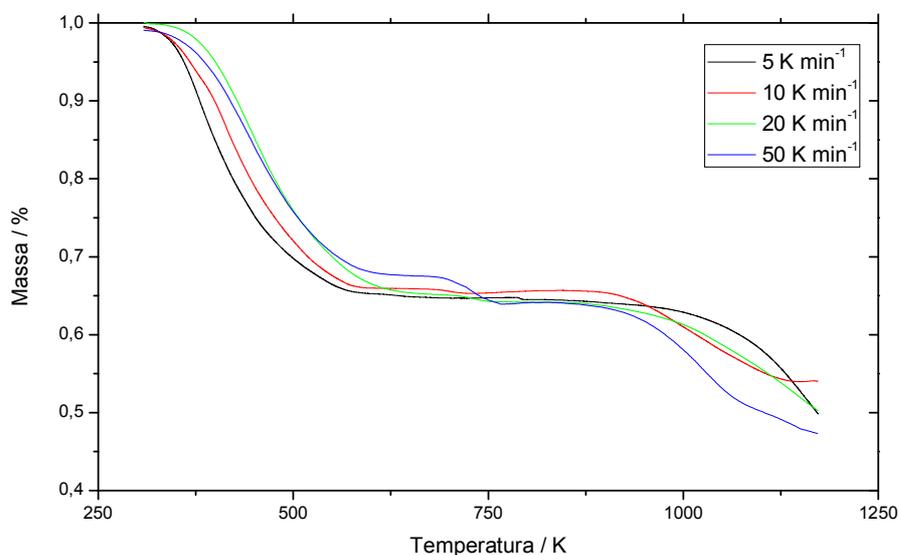


Figura 3.14 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 3M de KOH.

Através das curvas de degradação térmica apresentadas no gráfico, é possível verificar uma perda de massa contínua até ~550 K. A partir desta temperatura estabiliza até ~950 K, a partir da qual a amostra volta a perder massa.

Para a determinação da energia de activação foram efectuados os mesmos cálculos. O gráfico seguinte mostra os pontos resultantes e as rectas correspondentes.

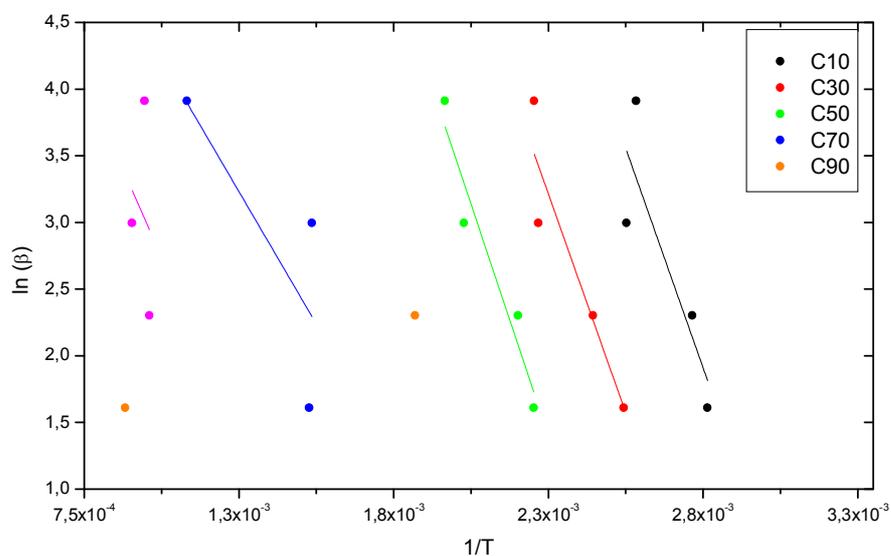


Figura 3.15 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.

Foi desprezado um ponto na conversão de 70% e outro ponto na conversão de 90%, devido a estes não se ajustarem aos restantes valores.

Com o declive das rectas foram calculadas as energias de activação correspondentes, as quais se apresentam na tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Energia de activação da cortiça impregnada com 3M de KOH.

Conversão (%)	Energia de Activação (kJ mol ⁻¹)
10	54,72
30	54,61
50	57,66
70	33,01
90	43,72

3.3.4 – Comparação de Resultados

Comparando os valores da cortiça e da cortiça impregnada com hidróxido de potássio, é possível retirar algumas conclusões.

Tabela 3.9 – Valores da energia de activação da cortiça e da cortiça impregnada com KOH a diferentes concentrações.

Conversão (%)	Cortiça (kJ mol ⁻¹)	0,3M KOH (kJ mol ⁻¹)	1M KOH (kJ mol ⁻¹)	3M KOH (kJ mol ⁻¹)
10	133,9	160,65	73,63	54,72
30	170,5	72,71	86,30	54,61
50	200,7	94,69	93,00	57,66
70	236,3	168,00	236,02	33,01
90	188,9	304,52	-	43,72

Verifica-se que a energia de activação diminuiu, principalmente a amostra com maior concentração do agente impregnante. A amostra com menor concentração de agente impregnante (0,3M de KOH), mostra uma menor diminuição da energia de activação em relação ao precursor, sendo nalguns casos, superior. A figura seguinte ilustra estas variações.

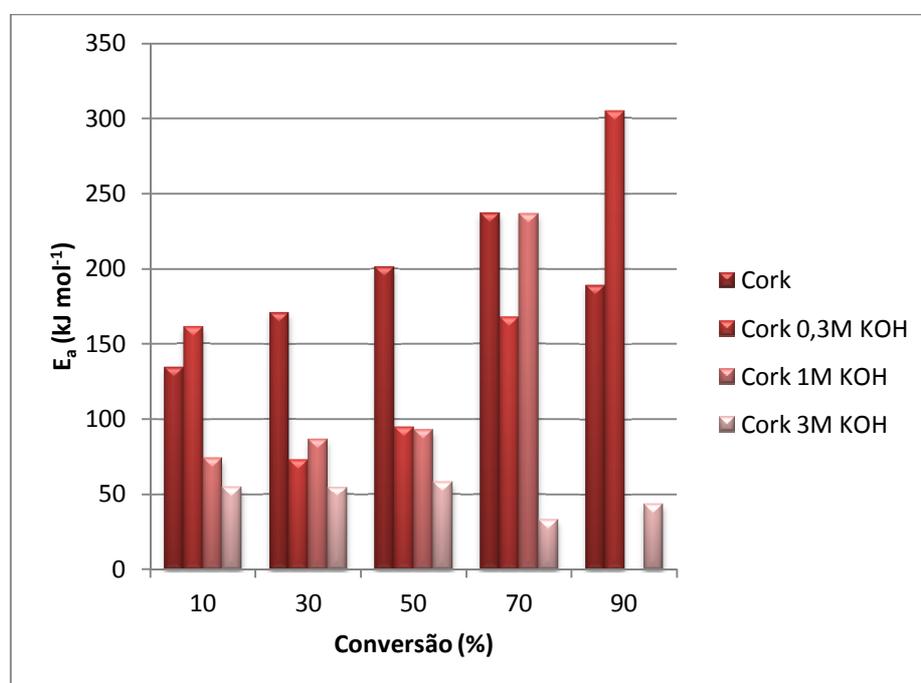


Figura 3.16 – Energia de activação da cortiça e da cortiça impregnada com KOH.

3.4 – Ácido Fosfórico, H_3PO_4

3.4.1 – Cortiça impregnada com uma solução 0,3M de H_3PO_4

O ácido fosfórico também foi utilizado como agente impregnante e os ensaios seguiram o mesmo procedimento. As curvas que representam a perda de massa das amostras são apresentadas na figura 3.17.

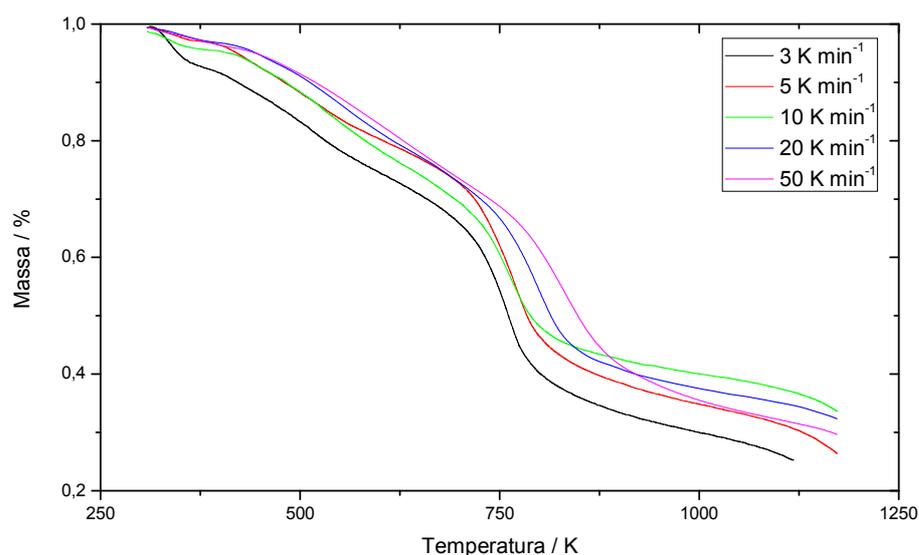


Figura 3.17 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 0,3M de H_3PO_4 .

Observa-se, através do gráfico, uma perda de massa de 30% até ~700K. Denota-se, depois uma perda de massa mais acentuada, na ordem dos 60 – 65% da massa inicial, até ~800K. No final da análise, é possível verificar uma perda de massa 70 a 75% da massa inicial das amostras. Estes patamares podem dever-se às reacções que ocorrem entre o ácido fosfórico com o precursor e os seus componentes. É importante também reter que o ácido fosfórico apresenta uma temperatura de fusão (316 K) inferior aos restantes agentes impregnantes utilizados.

Para determinar a energia de activação foi utilizado o mesmo método. A figura seguinte mostra as rectas que melhor se ajustam aos pontos.

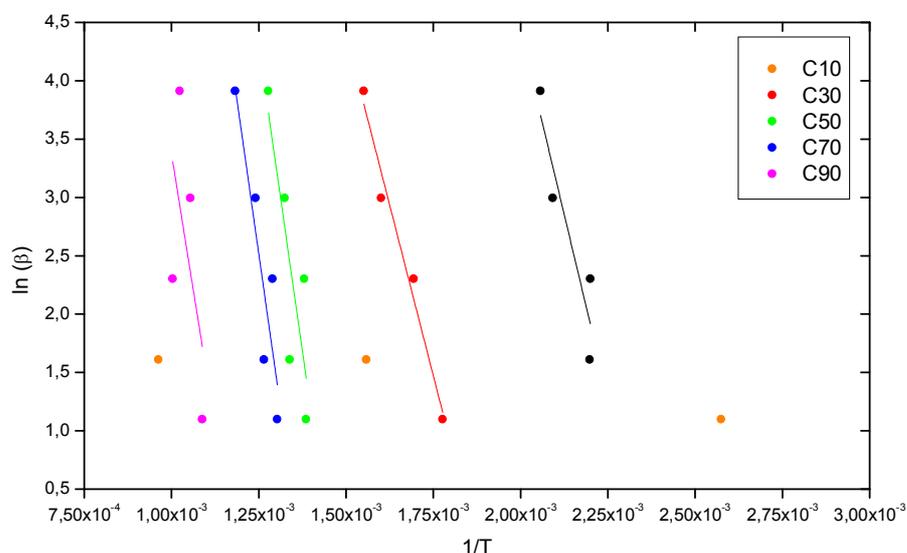


Figura 3.18 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.

Foram desprezados três pontos das rectas, nas conversões de 10, 30 e 90%, pois estes não se ajustam aos restantes valores.

Os valores da energia de activação são apresentados na seguinte tabela.

Tabela 3.10 – Energia de activação da cortiça impregnada com 0,3M de H₃PO₄.

Conversão (%)	Energia de Activação (kJ mol ⁻¹)
10	104,35
30	97,30
50	174,57
70	175,64
90	155,59

Verifica-se que estes valores são inferiores aos valores da energia de activação resultantes da análise do precursor.

3.4.2 – Cortiça impregnada com uma solução 1M de H_3PO_4

As amostras de cortiça impregnada com 1M de ácido fosfórico foram igualmente analisadas e as curvas de degradação térmica são apresentadas na figura 3.19.

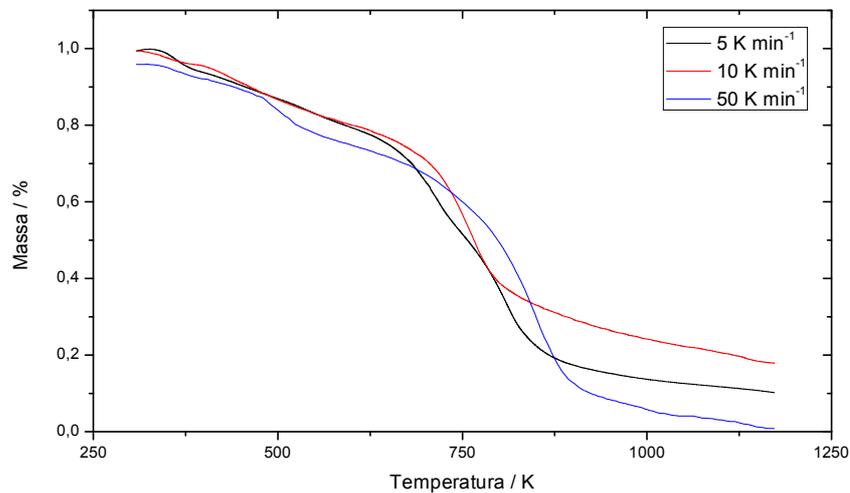


Figura 3.19 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 1M de H_3PO_4 .

Verifica-se um perfil semelhante às análises efectuadas à cortiça impregnada com 0,3M de ácido fosfórico, com redução entre 80 a 100% da massa inicial das amostras.

Depois, foi calculado o logaritmo da taxa de aquecimento e o inverso da temperatura, cujos resultados estão ilustrados na figura seguinte.

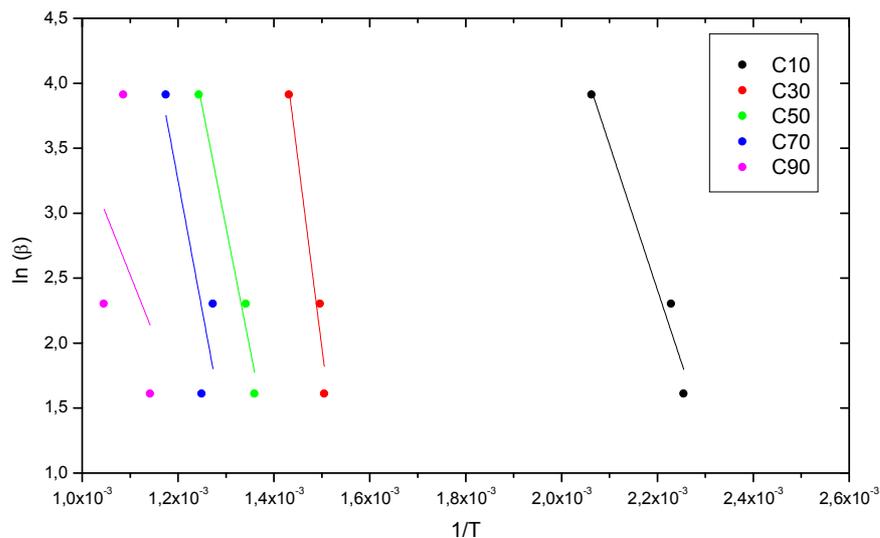


Figura 3.20 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.

Com o declive das rectas, foram calculadas as energias de activação.

Tabela 3.11 – Energia de activação da cortiça impregnada com 1M de H_3PO_4 .

Conversão (%)	Energia de Activação ($kJ\ mol^{-1}$)
10	92,80
30	240,75
50	155,62
70	165,10
90	77,06

Verifica-se que, no geral, os valores são inferiores aos da energia de activação resultantes da análise da cortiça impregnada com 0,3M de ácido fosfórico.

3.4.3 – Cortiça impregnada com uma solução 3M de H_3PO_4

As amostras de cortiça impregnada com 3M de H_3PO_4 foram também analisadas por análise termogravimétrica. As curvas de perda de massa são apresentadas na figura seguinte.

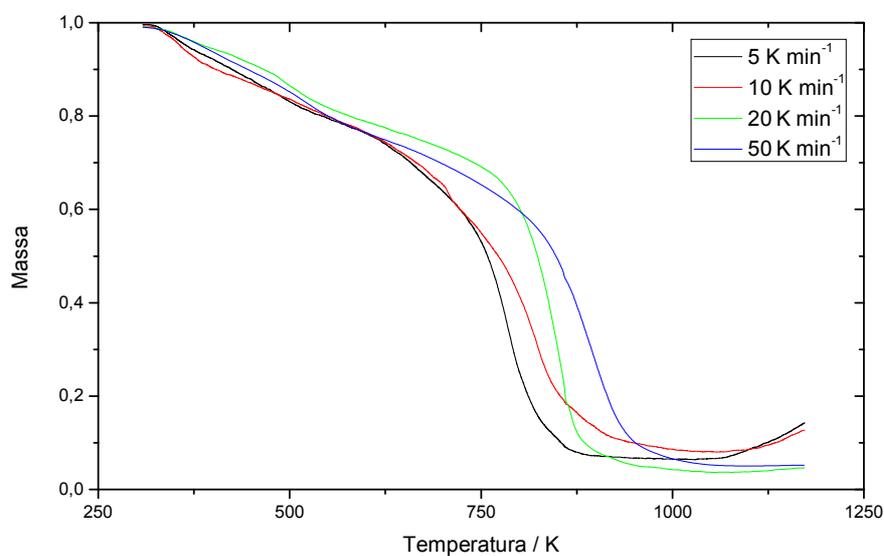


Figura 3.21 – Análise termogravimétrica da cortiça impregnada com uma solução 3M de H_3PO_4 .

Através do gráfico, verifica-se que as curvas se assemelham muito com as curvas da análise da cortiça impregnada com 1M de H_3PO_4 , com uma redução de $\sim 90\%$ da massa inicial das amostras.

No entanto, verifica-se um aumento de massa, a partir dos 1050 – 1100 K, principalmente nas taxas de aquecimento mais baixas. Este facto pode dever-se à impulsão do gás inerte, por exemplo.

Foram verificadas a que temperaturas de deram as conversões pretendidas e os dados foram tratados e representados na figura seguinte.

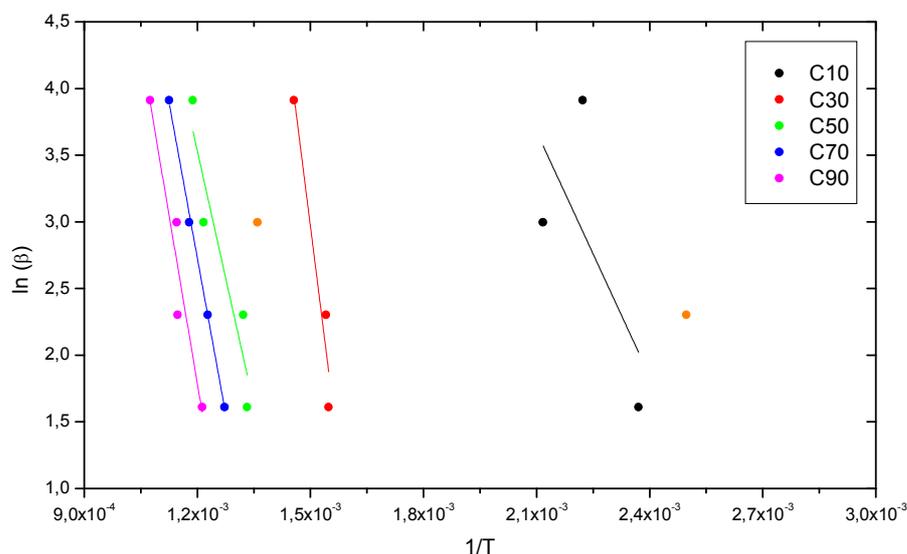


Figura 3.22 – Representação do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura e respectivo ajustamento linear.

Foram desprezados dois pontos para a construção das rectas, nas taxas de 10 e 30%, devido a estes não se ajustarem aos restantes valores.

Com o declive das rectas, foram calculadas as energias de activação, as quais se encontram na tabela seguinte.

Tabela 3.12 – Energia de activação da cortiça impregnada com 3M de H₃PO₄.

Conversão (%)	Energia de Activação (kJ mol ⁻¹)
10	50,85
30	186,57
50	105,62
70	129,28
90	139,81

Através dos dados fornecidos na tabela, podemos verificar que estes são inferiores aos valores das energias de activação provenientes da análise da cortiça impregnada com 1M de H₃PO₄.

3.4.4 – Comparação de Resultados

Comparando os valores da energia de activação resultantes da análise termogravimétrica da cortiça e da cortiça impregnada com ácido fosfórico, é possível retirar algumas conclusões.

Tabela 3.13 – Valores da energia de activação da cortiça e da cortiça impregnada com H_3PO_4 .

Conversão (%)	Cortiça ($kJ mol^{-1}$)	0,3M H_3PO_4 ($kJ mol^{-1}$)	1M H_3PO_4 ($kJ mol^{-1}$)	3M H_3PO_4 ($kJ mol^{-1}$)
10	133,9	104,35	92,80	50,85
30	170,5	97,30	240,75	186,57
50	200,7	174,57	155,62	105,62
70	236,3	175,64	165,10	129,28
90	188,9	155,59	77,06	139,81

Em geral, há uma diminuição da energia de activação, com excepção de alguns casos.

A figura seguinte mostra a variação da energia de activação.

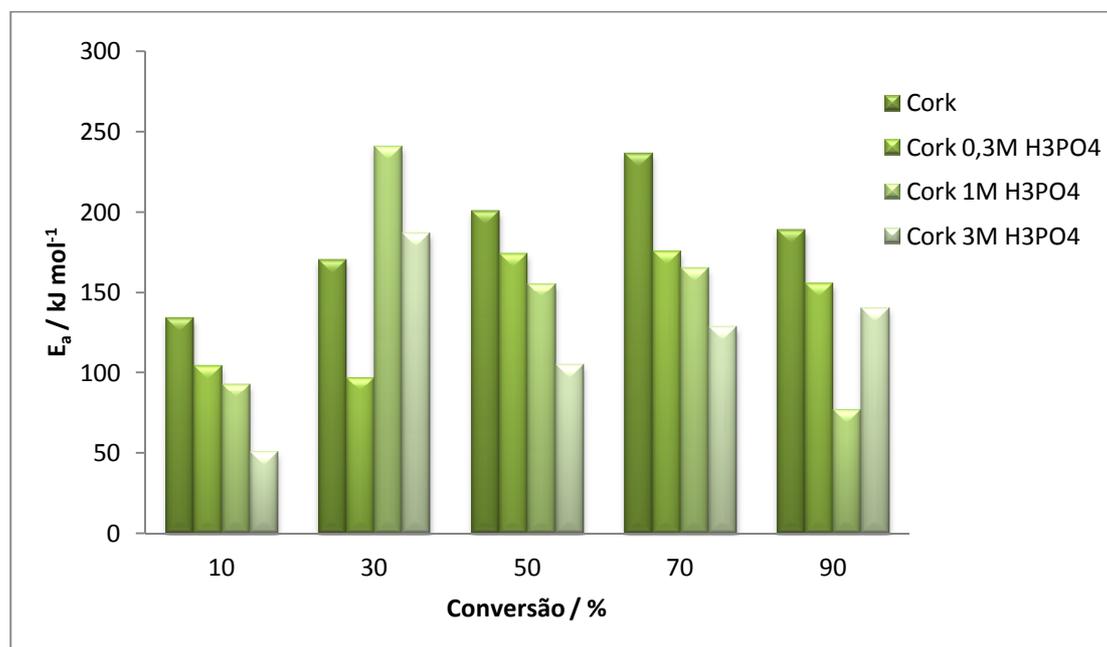
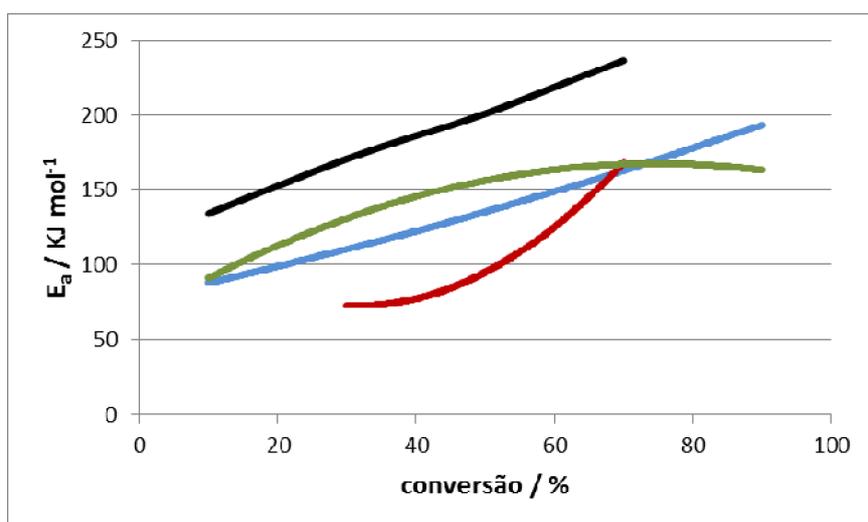


Figura 3.23 – Energias de activação da cortiça e da cortiça impregnada com H_3PO_4 .

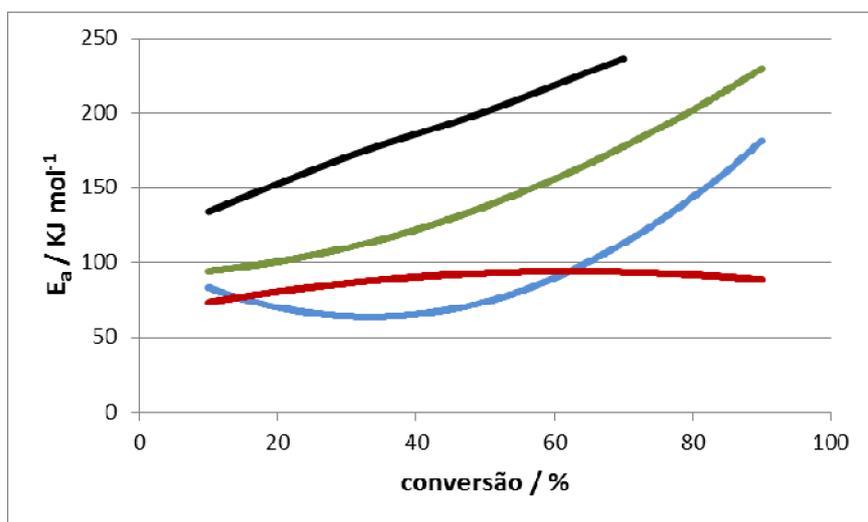
3.5 – Análise global por agente impregnante

Após a comparação dos resultados em termos de impregnante para várias concentrações, diferentes razões mássicas impregnante / precursor, iremos nas linhas seguintes fixar-nos na análise comparativa dos vários impregnantes para uma mesma razão de impregnação.

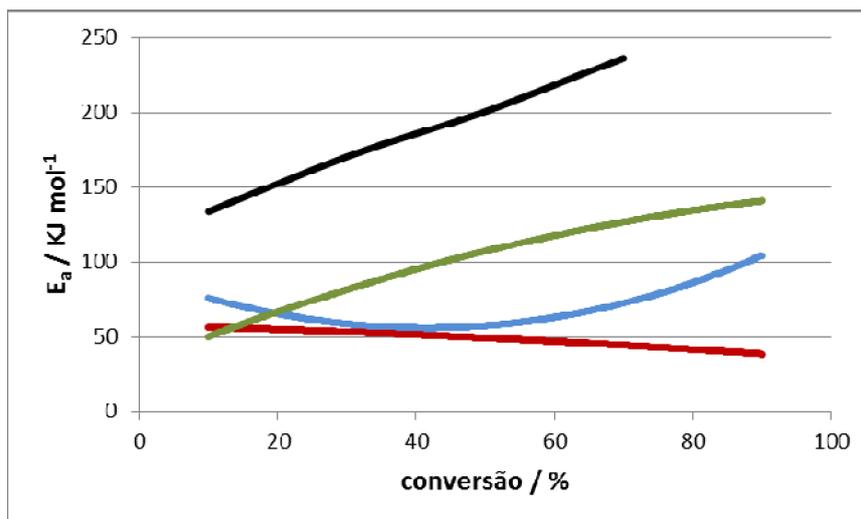
Com esta análise, são evidenciadas algumas tendências gerais, que podem ser observadas nas figuras seguintes.



a)



b)



c)

Figura 3.24 – Linhas de tendência das energias de activação da cortiça (preto) e da cortiça impregnada com KOH (vermelho), NaOH (azul) e H₃PO₄ (verde), respectivamente, para concentrações 0,3M, 1M e 3M, respectivamente a), b) e c).

Da análise destes resultados é evidente o abaixamento da energia de activação sempre que se recorre à impregnação do precursor, independentemente do agente activante escolhido e das concentrações utilizadas.

Fixando-nos no agente activante, percebe-se um comportamento relativamente semelhante no caso dos hidróxidos de potássio e de sódio, que provocam um abaixamento dos valores de energia de activação superior ao obtido com o ácido fosfórico.

Observa-se também um abaixamento da energia de activação um pouco mais pronunciado com o aumento da concentração do agente impregnante, embora menos evidente com o ácido fosfórico. Isto implica a utilização de concentrações mais elevadas deste ácido para conseguir uma redução mais significativa.

Outros aspectos ainda importantes são no caso do hidróxido de sódio, parece que com uma concentração de 0,3M a energia de activação é ainda menor (comparado com a cortiça). No caso da concentração de 1M de hidróxido de sódio alcançam-se os valores mais reduzidos de energia de activação na gama inferior da percentagem de conversão (ou seja a temperaturas inferiores). A 3M NaOH intervem significativamente a todos os valores de conversão.

No caso do hidróxido de potássio, mesmo com 0,3M às baixas conversões os valores de energia de activação são significativamente reduzidos e com 1M são ainda inferiores. Assim, podemos concluir que a impregnação com KOH parece ser mais efectiva em comparação com a de NaOH.

4

Conclusão

4. Conclusão

Após a análise do trabalho, é possível observar alguns resultados interessantes.

Como precursor, foi usada a cortiça, a qual foi analisada por duas análises térmicas diferentes. Verifica-se que a energia de activação da cortiça analisada por análise térmica simultânea apresenta valores significativamente mais elevados do que a energia de activação da cortiça analisada por análise termogravimétrica.

Visto que se trata da mesma cortiça, esta diferença poderá dever-se a factores instrumentais, como a geometria e a posição do suporte da amostra, o forno, a sensibilidade da balança, a atmosfera do forno, entre outros.

Por outro lado, o precursor foi impregnado com diferentes agentes químicos, a diversas concentrações. As amostras foram submetidas a ensaios de termogravimetria e, com os resultados obtidos e através de modelos matemáticos, foi calculada a energia de activação para cada amostra.

Quanto à análise da cortiça impregnada com hidróxido de sódio, verifica-se que a energia de activação diminui com o aumento da concentração do agente impregnante. No entanto, com valores baixos de concentração do reagente, já se obtêm valores interessantes.

De forma análoga, se verifica o mesmo comportamento dos resultados na análise da cortiça impregnada com hidróxido de potássio.

Nas análises da cortiça impregnada com ácido fosfórico, observa-se que o aumento da concentração do agente impregnante diminui, mas não significativamente, a energia de activação.

Verifica-se que os valores obtidos da energia de activação são concordantes com os valores descritos na bibliografia. Estes estudos descrevem valores na ordem de 100 – 260 kJ mol⁻¹, aumentando, por vezes, com o grau de conversão [17, 18, 19].

No final de um trabalho deste tipo, surgem sempre dúvidas e vontade de continuar a investigação. Neste caso, uma das áreas que ficou por explorar e aprofundar, prende-se com todo o tipo de reacções que ocorrem entre os vários agentes químicos, NaOH, KOH e H₃PO₄, e os diferentes constituintes poliméricos da cortiça. A análise destas interacções permitirá conhecer melhor e compreender os perfis térmicos de decomposição dos vários materiais de carbono em estudo.

Bibliografia

- 1 – D. Luna, A. González, M. Gordon y N. Martín, Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco, 2007, 64, 39–48.
- 2 – L. R. Radovic, Chemistry and Physics of Carbon, 2008, 30, 2–5.
- 3 – J. Hayashia, A. Kazehayaa, K. Muroyamaa and A. P. Watkinsonb, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, 2000, 38, 1873 –1878.
- 4 – J. C. Sousa, A. R. Coutinho e F. C. Barbieri, Estudo da porosidade de carvões de fibras de celulose ativadas com CO₂, 2001, 23, 1445-1448.
- 5 – N. L. C. Silva, Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose, 2010, 7–11.
- 6 – M. A. Fortes, A Cortiça, 2004, 35–44.
- 7 – J. A. M. R. Gonçalves, A. M. A. S. Amaro, E. A. Gomes, C. M. P. Gaspar e C. S. A. Matos, A Utilização e a Valorização da Propriedade Industrial no Sector da Cortiça, 2005, 3, 13–14.
- 8 – Luís Gil, A cortiça como material de construção, 7–8.
<http://www.apcor.pt/userfiles/File/Caderno%20Tecnico%20F%20PT.pdf>
- 9 – José Graça, Os tipos de cortiça e os produtos da sua transformação industrial
<http://www.isa.utl.pt/def/files/files.2007/File/disciplinas/tpf/ProdutosCorticaAulas.pdf>
- 10 – Massao Ionashiro, Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial, 2004, 6–75.
- 11 – Lucildes Pita Mercuri, Potencialidades e versatilidades da análise térmica no setor produtivo.
http://www.diadema.sp.gov.br/csp/diadema/area/publicacoes/PUBLIC_122.pdf
- 12 – G. V. Rodrigues e O. Marchetto, Análises Térmicas
<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>
- 13 – www.paralab.pt
- 14 – J. Caponero e J. A. S. Teotónio, Técnicas de Análise Térmica
http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_9_ANALISE_TERMICA_PMI-2201.pdf
- 15 – L. Mesquita, P. Piloto, F. Magalhães, J. Pimenta e M. Vaz, Caracterização da decomposição térmica e formação carbonosa de tintas intumescentes, 2010, 4–5.
- 16 – P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, Suhas, P.A.M. Mourão, C.I. Guerrero and L.A. Delgado, Reactivity of Cork and Lignin for the Production of Activated Carbons, Materials Science Forum Vols. 587-588, 2008, 618-622.

17 – Khalil R., Várhegyi G., Jäschke S., Grønli M. G. and Hustad J., CO₂ Gasification of Biomass Chars: A Kinetic Study, *Energy & Fuels* 2009, 23, 94–100.

18 – Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. and Rodriguez J. J., Activated carbons from carbon dioxide partial gasification of eucalyptus kraft lignin, *Energy Fuels*, 1993, 7 (1), 133–138.

19 – Girija B.G., Sailaja R.R.N. and Madras G., Thermal degradation and mechanical properties of PET blends, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 90, 2005, 147–153.