



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
FERRITA DE COBALTO/CARVÃO ATIVADO À PARTIR DE
COPOLÍMEROS DE ESTIRENO-DIVINILBENZENO SINTETIZADOS
COM ÓLEO DE SOJA**

CAROLINA FREIRE BARBOSA

**GOIÂNIA
2012**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
FERRITA DE COBALTO/CARVÃO ATIVADO À PARTIR DE
COPOLÍMEROS DE ESTIRENO-DIVINILBENZENO SINTETIZADOS
COM ÓLEO DE SOJA**

CAROLINA FREIRE BARBOSA

**Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Federal de
Goiás, como exigência parcial para
obtenção do título de Mestre em Química.**

**Orientador: Prof. Dr. Denilson Rabelo
Co-Orientador: Dr. Danni P. Barbosa**

**GOIÂNIA
2012**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação na (CIP)

GPT/BC/UFG

Barbosa, Carolina Freire.

B238s Síntese e caracterização de nanocompósitos de ferrita de cobalto/carvão ativado à partir de copolímeros de estireno-divinilbenzeno sintetizados com óleo de soja [manuscrito] / Carolina Freire Barbosa. - 2012.

x, 90 f. : il., figs, tabs.

Orientador: Prof. Dr. Denilson Rabelo; Co-orientador: Dr. Danna Pereira Barbosa

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 2012.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras, abreviaturas, siglas e tabelas.

1. Carvão ativado. 2. Copolímeros. 3. Catalisadores. 3. Óleo de Soja. 4. Etilbenzeno – desidrogenação. I. Título.

CDU:582.284.11

A Deus, aos meus pais, Osmair e Dinaureme, que sempre apoiaram as minhas escolhas e sempre incentivaram os meus estudos. Quero dedicá-lo também a todos os pesquisadores e curiosos das áreas de polímeros e catálise.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de ampliar meus conhecimentos, de descobrir mais daquilo que Ele permitiu existir. Agradeço pela sabedoria emprestada e pela Sua infinita misericórdia.

À minha família, em especial aos meus pais, pelas orações, pelo amor e pelo apoio. Agradeço a todos pela paciência e pelo carinho em especial à minha irmã, Ana Paula e ao meu cunhado. Sem a compreensão de vocês a conclusão dessa nova etapa seria mais trabalhosa.

Ao meu orientador Prof. Dr. Denilson Rabelo, pela oportunidade de fazer parte de uma pesquisa tão importante e pelos conhecimentos adquiridos.

Ao meu co-orientador Dr. Danns P. Barbosa pela paciência, pelo apoio, pelas inúmeras vezes que se dispôs a me ajudar.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros e Química de Superfície: Danns, Bruno, Monise, Wolney, Leonardo, Maycon pelo apoio, incentivo e dúvidas esclarecidas durante a realização dos experimentos. De maneira especial agradeço ao Fábio P. da Cruz por todo apoio na parte inicial da prática (síntese do gel de ferrita) e por toda a paciência e disposição no decorrer dessa pesquisa.

À Central Analítica por todo apoio na realização das análises e a todos os professores e funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em especial aos colegas Gustavo e Rangel. Obrigada pela paciência e pela dedicação em ajudar-me nas realizações das análises.

Aos órgãos financiadores deste trabalho, em especial a CAPES e CNPq.

E por último e não menos importante, aos meus amigos. Pessoas especiais que me apoiaram durante todo tempo de pesquisa, que entenderam minhas ausências e que sempre acreditaram em mim.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	v
RESUMO.....	viii
ABSTRACT	x
1 INTRODUÇÃO	2
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	9
2.1 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO	9
2.1.1 METODOLOGIAS DE SÍNTESES	10
2.1.2 SURFACTAÇÃO.....	11
2.2 CARVÃO ATIVADO	13
2.2.1 OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO	14
2.2.2 O DESENVOLVIMENTO DE CARVÕES A PARTIR DE POLÍMEROS	18
2.2.3 METODOLOGIAS PARA OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COM	
FERRITA DE COBALTO	20
2.3 ÓLEO DE SOJA.....	22
2.3.1 ÓLEO DE SOJA UTILIZADO NA OBTENÇÃO DE OUTROS	
MATERIAIS	23
2.4 DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO ETILBENZENO	24
3 METODOLOGIA.....	29
3.1 REAGENTES E SOLVENTES	29
3.2 EQUIPAMENTOS	30
3.3 PROCEDIMENTO.....	31
3.3.1 SÍNTESE DO GEL DE FERRITA DE COBALTO (CoFe ₂ O ₄)	31
3.3.2 SÍNTESE DAS MATRIZES POLIMÉRICAS.....	32
3.3.3 TRATAMENTO TÉRMICO DAS MATRIZES – OBTENÇÃO DOS	
CATALISADORES.....	37
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	38
3.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DE PÓ	38
3.4.2 MEDIDAS DE TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG)	39
3.4.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	39

3.4.4 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE FERRO E COBALTO (ANÁLISE QUÍMICA)	40
3.4.5 MEDIDAS DE ÁREA ESPECÍFICA E VOLUME DE POROS (ASAP) ..	40
3.4.6 ANÁLISE MEV	40
3.4.7 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS CATALISADORES	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1 SÍNTESE DO GEL DE FERRITA DE COBALTO	44
4.2 SÍNTESE DAS MATRIZES POLIMÉRICAS E TRATAMENTO TÉRMICO .	51
4.2.1 AJUSTE DA METODOLOGIA DE SÍNTESE DAS MATRIZES POLIMÉRICAS	51
4.2.2 SÍNTESE DAS MATRIZES POLIMÉRICAS.....	52
4.2.3 TRATAMENTO TÉRMICO.....	54
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	55
4.3.1 AVALIAÇÃO DA PERDA DE MASSA.....	55
4.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	57
4.3.3 ANÁLISE DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	60
4.3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG).....	64
4.3.5 ANÁLISE QUÍMICA	66
4.3.6 PROPRIEDADES TEXTURAIS	68
4.3.7 ANÁLISE MEV	75
4.3.8 ATIVIDADE CATALÍTICA	77
5 CONCLUSÕES	83
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Equação da reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno (DCE).....	3
Figura 2.1	Representação dos diferentes tipos de poro: (a) fechados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interconectados, (f) irregulares. A letra (g) representa a rugosidade da superfície.....	18
Figura 2.2	Modelo de cadeia de triglicérideo.....	23
Figura 3.1	Esquema do sistema para síntese do copolímero de estireno e divinilbenzeno.....	33
Figura 4.1	Difratogramas de raios X da ferrita de cobalto impura.....	46
Figura 4.2	Difratogramas de raios X da ferrita purificada.....	46
Figura 4.3	Difratogramas de raios X da ferrita de cobalto recoberta com ácido oléico – gel de ferrita de cobalto.....	48
Figura 4.4	Espectro de infravermelho da ferrita de cobalto e do gel de ferrita.....	49
Figura 4.5	Curvas de TG e DTG da ferrita de cobalto.....	50
Figura 4.6	Curvas de TG e DTG do gel de ferrita de cobalto.....	51
Figura 4.7	Fotos das matrizes sintetizadas: copolímero SD, compósitos SDF2, SDF5 e SDF5* e seus respectivos produtos após cada etapa do tratamento térmico.....	54
Figura 4.8	Percentual de massa perdida do copolímero SD e dos compósitos SDF2, SDF5 e SDF5* em cada etapa do tratamento térmico.....	56
Figura 4.9	Percentual total de massa perdida no copolímero e nos compósitos após todas as etapas do tratamento térmico.....	56

Figura 4.10 Difractogramas de raios X do copolímero SD e dos compósitos SDF2, SDF5 e SDF5*	57
Figura 4.11 Difractogramas de raios X das matrizes calcinadas.....	58
Figura 4.12 Difractogramas de raios X dos carvões após a carbonização; (A) região amorfa; (x) pico de carvão; (°) picos de ferrita de cobalto; (+) picos de ferro metálico.....	59
Figura 4.13 Difractogramas de raios X dos catalisadores (carvões ativados). A, região amorfa; x, pico de carvão; ° picos de ferrita de cobalto; +, picos de ferro metálico.....	60
Figura 4.14 Espectros de Infravermelho do copolímero e dos compósitos SDF2, SDF5 e SDF5*	61
Figura 4.15 Espectros de infravermelho do compósito SDF5 e dos respectivos produtos após as etapas do tratamento térmico.....	62
Figura 4.16 Espectro de infravermelho da amostra SDF5_900A por reflectância.....	63
Figura 4.17 Curvas TG dos copolímeros com diferentes teores de gel de ferrita.....	64
Figura 4.18 Curvas TG dos carvões da amostra SDF5.....	66
Figura 4.19 Isotermas de sorção – copolímero SD e compósitos SDF2, SDF5 e SDF5*	69
Figura 4.20 Isotermas de Sorção – dos carvões ativados SD_900A, SDF2_900A, SDF5_900A e SDF5*_900A	70
Figura 4.21 Distribuição de tamanhos de poros – copolímero SD e compósitos SDF2, SDF5 e SDF5*	71

- Figura 4.22 Distribuição de volume de poros – dos carvões ativados SD_900A, SDF2_900A, SDF5_900A e SDF5*_900A 72
- Figura 4.23 Imagens do copolímero SD, do compósito SDF2 e dos seus respectivos carvões. Tem-se a imagem da superfície externa aumentada em 5000 vezes e, no canto superior esquerdo, a imagem do material sintetizado e dos carvões ativados..... 75
- Figura 4.24 Imagens dos compósitos SDF5 e SDF5* e dos seus respectivos carvões. Tem-se a imagem da superfície externa aumentada em 5000 vezes e, no canto superior esquerdo, a imagem do material sintetizado e dos carvões ativados..... 76
- Figura 4.25 Evolução da taxa de conversão para os catalisadores sintetizados: SD_900A (●), SDF2_900A (□), SDF5_900A (○), SDF5*_900A (▲) e Comercial (■)..... 79
- Figura 4.26 - Evolução da taxa de seletividade à estireno para os catalisadores analisados: SD_900A (●), SDF2_900A (■), SDF5_900A (○), SDF5*_900A (▲) e Comercial (□)..... 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Etapas da síntese desenvolvida por Otto.....	21
Tabela 2	Condições gerais de polimerização.....	35
Tabela 3	Teores de Ferro e Cobalto dos compósitos ferrita de cobalto/copolímero STY-DVB e seus respectivos produtos após os diferentes tratamentos térmicos.....	67
Tabela 4	Características morfológicas do copolímero SD, dos compósitos SDF2, SDF5, SDF5* e de seus respectivos produtos após cada etapa do tratamento térmico.....	73
Tabela 5	Taxas de conversão e de seletividade do catalisador comercial, dos carvões originados do copolímero SD e dos compósitos SDF2, SDF5 e SDF5*, após 6 horas de reação com vapor d'água.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectroscopia de absorção atômica
DCE	Desidrogenação catalítica do etilbenzeno
DRX	Difração de raios X
EB	Etilbenzeno
ES	Estireno
FA	Fase aquosa
FO	Fase Orgânica
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
HEC	Hidroxietilcelulose
IUPAC	União Internacional para a Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
RPM	Rotações por minuto
Sty-DVB	Copolímero de estireno e divinilbenzeno
SD	Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno (14/86)
SDF2	Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno com gel de ferrita de cobalto na razão de 2%
SDF5	Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno com gel de ferrita de cobalto na razão de 5%
SDF5*	Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno com gel de ferrita de cobalto na razão de 5% e 25% a mais de hidroxietilcelulose
SD_250	Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno (14/86) calcinado em mufla a 250 °C

- SDF2_250 Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno com gel de ferrita de cobalto na razão de 2% calcinado em mufla a 250 °C
- SDF5_250 Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno com gel de ferrita de cobalto na razão de 5% calcinado em mufla a 250 °C
- SDF5*_250 Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno com gel de ferrita de cobalto na razão de 5% e 25% a mais de hidroxietilcelulose calcinado em mufla a 250 °C
- SD_900 Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno (14/86) carbonizado em mufla a 900 °C
- SDF2_900 Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno com gel de ferrita de cobalto na razão de 2% carbonizado em mufla a 900 °C
- SDF5_900 Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno com gel de ferrita de cobalto na razão de 5% carbonizado em mufla a 900 °C
- SDF5*_900 Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno com gel de ferrita de cobalto na razão de 5% e 25% a mais de hidroxietilcelulose carbonizado em mufla a 900 °C
- SD_900A Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno (14/86) ativado com vapor d'água em mufla a 900 °C
- SDF2_900A Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno com gel de ferrita de cobalto na razão de 2% ativado com vapor d'água em mufla a 900 °C
- SDF5_900A Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno com gel de ferrita de cobalto na razão de 5% ativado com vapor d'água em mufla a 900 °C
- SDF5*_900A Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno com gel de ferrita de cobalto na razão de 5% e 25% a mais de hidroxietilcelulose ativado com vapor d'água em mufla a 900 °C
- TGA Análise termogravimétrica

RESUMO

Neste trabalho, esferas de carvão ativado foram preparadas através da carbonização de copolímeros estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) sintetizados na presença de óleo de soja como diluente e de nanopartículas de ferrita de cobalto dispersas na fase orgânica. Inicialmente, preparou-se um gel de ferrita de cobalto através da co-precipitação da ferrita de cobalto e posterior surfactação da mesma por ácido oleico. O copolímero e os compósitos poliméricos contendo gel de ferrita de cobalto foram obtidos através da técnica de polimerização em suspensão. Quatro matrizes foram sintetizadas, diferenciando-se apenas quanto ao conteúdo de gel de ferrita de cobalto (2 ou 5%), quantidade de hidroxietilcelulose usada na síntese e realização ou não de uma etapa de purificação antes dos tratamentos térmicos. O óleo de soja foi escolhido como diluente, a fim de avaliar a interferência de suas propriedades nos materiais sintetizados considerando a possibilidade de polimerizar-se devido à insaturações dos ácidos graxos e a sua baixa volatilidade. Todos os materiais sintetizados foram submetidos à caracterização através de análises de DRX, FTIR, TGA, adsorção física de nitrogênio (medidas de área superficial específica, volume de poros e distribuição de tamanhos de poros), MEV e atividade catalítica na reação de desidrogenação do etilbenzeno. Além disso, os compósitos (copolímeros contendo gel de ferrita de cobalto) tiveram os teores de metais quantificados por AAS. Foi verificado que o óleo de soja e a presença do gel de ferrita durante a polimerização influenciam nas propriedades texturais dos copolímeros e dos carvões sintetizados. Todos os carvões ativados obtidos mostraram-se ativos na reação de desidrogenação do etilbenzeno.

Entretanto, o carvão obtido do copolímero puro (sem ferrita de cobalto) foi o que apresentou maiores valores de área superficial específica, taxas de conversão e de seletividade, além de uma maior estabilização durante os testes catalíticos realizados.

ABSTRACT

In this work, activated carbon beads were prepared through carbonization of styrene-divinylbenzene (Sty-DVB) copolymers synthesized in the presence of soybean oil as diluent and cobalt ferrite nanoparticles dispersed in the organic phase. Firstly, a cobalt ferrite gel was prepared through co-precipitation technique with posterior surfactant action by oleic acid. The copolymer and the composites containing cobalt ferrite were obtained through suspension polymerization. Four matrixes were obtained, which have the following differences: the cobalt ferrite content (2 or 5 %), the amount of hydroxyethylcellulose used in the synthesis and the realization or not of a purification step before thermal treatments. Soybean oil was chosen as diluents in order to evaluate its effects on the synthesized materials considering the polymerization possibility due fat acid saturations and its low volatility. All synthesized materials were characterized by the following analysis: DRX, FTIR, TGA, nitrogen adsorption measurements (specific surface area, pore volume and pore size distribution), MEV and catalytic activity in the ethyl-benzene dehydrogenation reaction. Further, the composites had metal content evaluate by AAS. The soybean oil and the ferrite gel had a strong influence on the textural properties of copolymers and their respective activated carbons. All obtained activated carbons were active in relation to ethylbenzene dehydrogenation reaction. However, the activated carbon obtained from pure copolymer, i.e., without cobalt ferrite, presented the highest specific surface area, catalytic activity and selectivity. This catalyst also had the best stabilization of catalytic properties during evaluated reaction time.

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A obtenção de novos catalisadores é de grande interesse às indústrias, uma vez que estas desejam tornar seus processos mais rentáveis, com maior produção, menores tempo e custo. Dessa forma, busca-se o desenvolvimento de sólidos que funcionem como catalisadores, com elevada atividade catalítica e seletividade, sem sofrer desativação e desgaste mecânico, que não causem problemas ambientais, que sejam facilmente recuperados e que também diminuam o consumo de energia do processo (BARBOSA, 2007 e CONCEIÇÃO, 2007).

A obtenção do estireno é de elevado interesse e é um exemplo do processo industrial que necessita de um catalisador na sua síntese. Esse monômero é um intermediário químico bastante valioso e utilizado em sínteses orgânicas e na produção de borrachas sintéticas, plásticos e resinas poliméricas (OLIVEIRA e RANGEL, 2002 e SHREVE, 1977). Sua obtenção pode ser feita por diversas rotas sintéticas, como desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, alquilação do metanol, dimerização do estireno, seguida de desproporcionamento e degradação do poliestireno reciclado e outras. A produção de estireno, atualmente, está em torno de 20 a 25 milhões de toneladas por ano (BRAGA *et al.* 2009 e OTTO, 2010).

A desidrogenação catalítica do etilbenzeno (DCE) em presença de vapor d'água é a rota comercial mais empregada para a obtenção do estireno. Mais de 90 % de estireno é obtido através dessa técnica (BARBOSA, 2007 e OTTO, 2010). A reação de DCE pode ser representada pela Figura 1.1.

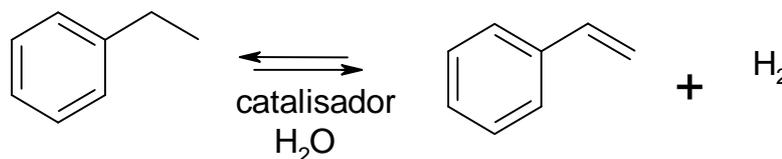


Figura 1.1 - Equação da reação de Desidrogenação Catalítica do Etilbenzeno (DCE)
(OTTO, 2010).

Paralela à reação representada na Figura 1.1 ocorrem reações secundárias com a formação de coque, prejudicando o rendimento da síntese de interesse e danificando o catalisador. Para minimizar o efeito e a presença das reações secundárias, a desidrogenação do etilbenzeno é feita com excesso de vapor d'água, que oxida os depósitos de carbono, supre o calor necessário à reação e desloca o equilíbrio químico, aumentando a produção de estireno (OLIVEIRA e RANGEL, 2002).

Os catalisadores mais utilizados na desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água são óxidos inorgânicos, principalmente, os óxidos de ferro (hematita) contendo diversos promotores, como óxidos de potássio, de cromo e de cério. Apresentam baixo custo, mas são facilmente desativados ao longo do tempo devido à perda de potássio. Mesmo com algumas melhorias já implantadas na síntese desses catalisadores, o alto consumo de energia, a baixa capacidade de conversão, o alto depósito de coque e a toxicidade do catalisador ainda são problemas que não foram solucionados (OLIVEIRA e RANGEL, 2002 e BARBOSA, 2007).

Muitos catalisadores desenvolvidos para a reação de DCE são constituídos de óxido de ferro e entre os metais que, junto com o ferro podem formar catalisadores promissores, estão o vanádio, o cobalto, o cério, o molibdênio e o cromo (HOLTZ *et al.* 2008). Em pequenas quantidades, esses metais podem melhorar consideravelmente as propriedades catalíticas dos novos materiais, além de os tornarem mais seletivos e mais resistentes à desativação (OTTO, 2010).

Os suportes catalíticos têm sido utilizados, pois garantem maiores resistências termomecânicas, maiores seletividade e atividade aos catalisadores, além de aumentarem a porosidade e não serem reativos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1996 e COUTINHO, 2004). Os mais utilizados são: sílica, alumina, sílica-alumina amorfa, zeólitos e carvão ativado (OLIVEIRA et al, 2005 e BARBOSA, 2007). O carvão ativado surgiu como um material promissor durante a busca de sólidos que pudessem ser aplicados em diversas funções, deixando de serem materiais meramente passivos, com funções de porte mecânico, para tornarem-se ativos, com funções integradas, combinando a resistência mecânica com outras propriedades, como a condutividade elétrica e térmica e propriedades ópticas (FERRARI e REZENDE, 1998 e REZENDE *et al.* 2005). Além dessas, o carvão ativado apresenta propriedades únicas como: termoestabilidade, propriedades ácido-base estáveis, fácil cobertura com metais preciosos, estrutura porosa e alta capacidade de adsorção de diferentes substâncias (BARBOSA, 2007, HOLTZ *et al.* 2008 e OTTO, 2010).

O carvão ativado pode ser obtido a partir das mais variadas fontes de matéria orgânica, como cascas de frutas, madeiras, sementes, borrachas e polímeros. Uma das vantagens de se produzir os carvões através das matrizes poliméricas é que reduz a possibilidade de contaminações inorgânicas – consequência inevitável quando o precursor utilizado é madeira ou carvão vegetal (OTTO, 2010). Além desse, outros inconvenientes para o uso do carvão ativado de origem vegetal como suporte catalítico são a baixa homogeneidade, a baixa resistência física e forma física normalmente limitada a granular ou pó (BARBOSA, 2007).

Contudo, o uso de polímeros como precursores de carvão, pode minimizar essas desvantagens, pois torna possível o controle da reprodutibilidade, da pureza, da forma física e da estrutura química do suporte catalítico (BARBOSA, 2007). Assim, através do uso de polímero, é possível obter-se carvão ativado esférico nas mais diversas granulometrias (BARBOSA, 2007). A forma esférica é mais vantajosa que a granular ou a fibra, pois apresenta baixa resistência à difusão de líquidos e gases quando

usados em reatores de leito fixo por causa de seu empilhamento homogêneo no leito (LEE *et al.* 2003 e LI *et al.* 2004).

Compósitos formados por nanopartículas de óxidos de ferro dispersos em matriz polimérica têm potencial para aplicação como catalisadores. Contudo, devido à baixa estabilidade térmica da maioria dos polímeros orgânicos, essas aplicações ficam restritas a temperaturas inferiores a 300 °C. Essa restrição pode ser minimizada com a carbonização da matriz polimérica, após a sua obtenção final (OTTO, 2010). A carbonização, em geral, produz material com alta estabilidade química e térmica e alta resistência mecânica. Além disso, é possível produzir-se carvões com elevadas áreas superficiais e volume de poros (OTTO, 2010).

Para a síntese da matriz polimérica com óxidos de ferro, duas técnicas são comumente utilizadas via polimerização em suspensão (LOPEZ, 2001 e LIU *et al.* 2005). Na primeira, o material magnético é disperso na fase orgânica (monômero + iniciador). Devido à maior preferência dos óxidos de ferro pela fase aquosa, algumas modificações químicas são realizadas na superfície dessas partículas com materiais orgânicos, como, por exemplo, o ácido oléico, tornando-as mais hidrofóbicas. Assim, é possível obter compósitos do tipo “*core-shell*”, ou seja, o miolo, contendo os óxidos, envolto pela matriz polimérica. A outra técnica consiste em preparar uma matriz polimérica, como por exemplo, copolímero de estireno e divinilbenzeno, sulfoná-lo e fazer a troca iônica nos grupos sulfônicos para a introdução de íons metálicos e posterior precipitação do óxido desejado. A vantagem dessa técnica é que o controle morfológico das pérolas é mais fácil porque o material magnético não está presente durante sua formação, como na rota anterior. Por outro lado, o material magnético fica concentrado na superfície da matriz polimérica, tornando-se susceptível a processos de oxidação durante a sua utilização (CONCEIÇÃO, 2007).

Associado ao desenvolvimento da ciência de polímeros está a preocupação com o meio ambiente. Sabe-se que os monômeros amplamente utilizados nas sínteses poliméricas são oriundos do petróleo e que este é uma fonte energética esgotável. Além disso, a degradação

desses materiais é lenta, o que causa um impacto ambiental muito grande. Dessa forma, a busca por substituintes biodegradáveis e renováveis vêm sendo pesquisada. Os ácidos graxos presentes em óleos vegetais apresentam duplas ligações em suas estruturas, de modo que esses óleos podem ser polimerizados (LI *et al.* 2005).

As vantagens de óleos vegetais na polimerização incluem ser recurso renovável, seu baixo custo, sua rápida obtenção e a possível biodegradabilidade dos materiais poliméricos após seu uso (LI *et al.* 2005). A polimerização de óleos vegetais pode ser iniciada via catiônica ou via radicais livres. A técnica de polimerização via radicais livres tem maior aplicação na indústria, por ser um processo robusto e barato que permite o uso de grande variedade de monômeros, com ou sem funcionalidade e devido às condições de reação menos rigorosas (LI *et al.* 2005 e VALVERDE *et al.* 2008).

O objetivo deste trabalho foi a síntese de copolímeros estireno-divinilbenzeno na presença de óleo de soja e de ferrita de cobalto na forma de nanopartículas previamente dispersas nos monômeros. Os copolímeros preparados foram carbonizados e ativados para a produção de catalisadores eficientes em reações de desidrogenação de etilbenzeno.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO

A nanociência e nanotecnologia envolvem grandes avanços em tradicionais áreas do conhecimento e formam, assim, um dos principais focos de pesquisa, desenvolvimento e inovação em setores industrializados. Além disso, a área da nanociência e nanotecnologia envolve o uso de ferramentas e técnicas mais sensíveis de caracterização de materiais (BARBALHO, 2007; FARAJI *et al.* 2010).

Dessa forma, as nanopartículas (partículas com dimensões menores que 100 nm) preparadas nessa área têm grande destaque na ciência moderna, uma vez que apresentam uma razão área/volume muito grande, o comportamento é dominado pelos átomos que se encontram nas superfícies (FERRARI e REZENDE, 1998). Essa característica possibilita a aplicação desses nanomateriais em diversas áreas, como meio ambiente, indústria química, ciência da corrosão, física e do estado sólido, mineralogia, geologia, paleontologia, medicina, biologia, além da aplicação na fabricação de nanotubos, fios e pontos quânticos, filmes finos, estudos baseados em estruturas de DNA, nanodispositivos para liberação controlada de fármacos e materiais com propriedades superparamagnéticas (SCHWERTMANN, 2000; CORTOPASSI. *et al.* 2011).

Muitos trabalhos realizados nessas áreas utilizam óxidos de ferro que podem ser encontrados na natureza, na forma de óxido de ferro II (Fe^{+2}) e ferro III, denominado magnetita ou óxido de ferro III (Fe^{+3}), conhecido também como o mineral hematita. Na forma de nanopartículas, óxidos de

ferro sintetizados apresentam grande aplicação em indústrias, medicina, biologia, biomedicina, diagnóstico, biologia molecular, bioquímica, catálise (SHREVE, 1977; REZENDE. *et al*, 2005).

2.1.1 METODOLOGIAS DE SÍNTESES

Devido à grande necessidade em aplicação e à dificuldade em obter o óxido de ferro em grandes quantidades, metodologias de síntese do mesmo na forma de nanopartículas vem sendo desenvolvidas em laboratório. Alguns dos diversos tipos de métodos de síntese são: microemulsão, processo sol-gel, precipitação e decomposição térmica (LIU *et al*. 2005).

O tipo de método utilizado define a forma e a uniformidade dos óxidos preparados (GONÇALVES *et al*. 2009). Além disso, ajustes das condições de preparo, como temperatura, velocidade de agitação, concentração de soluções e até mesmo tempo de reação, controlam algumas propriedades do produto, como a morfologia, cristalinidade e a área superficial (LOPEZ, 2001).

A co-precipitação é um método fácil para sintetizar óxidos de ferritas metálicas a partir de soluções aquosas dos sais (LIU *et al*. 2005). É feita pela adição de uma base sob uma atmosfera inerte a temperaturas ambientes ou a temperaturas elevadas (MACCURIÉ, 1994, FARAJI. *et al*, 2010). É uma técnica que permite a obtenção de óxido de ferro com excelentes características físicas e químicas, sem a necessidade de equipamentos ou procedimentos complexos (FARAJI. *et al*, 2010).

A Equação 1 mostra a transformação química para síntese de uma ferrita de cobalto por co-precipitação em meio alcalino.



Equação 1

Uma precipitação completa deve ser esperada numa faixa de pH entre 8 e 14, com uma relação estequiométrica de 2:1. Algumas características das ferritas como o tamanho, a forma e a composição, dependem do tipo de sais utilizados, da temperatura de reação, velocidade de agitação, tipo de base, força iônica do meio, entre outros. A ferrita de cobalto preparada pelo método de coprecipitação convencional tem resultado em partículas de tamanho variando de 5 a 25 nm (BARBALHO, 2007).

Sistemas contendo óxidos de cobalto exibem atividade catalítica mais alta para a combustão de compostos orgânicos e podem ser incluídos em formulações de catalisadores para tratamento de gases desprendidos. Óxidos de cobalto são amplamente utilizados como catalisadores no processo de hidrocraqueamento de combustíveis crus. Além disso, são também utilizados no tratamento de exaustão automotiva, conversão de energia e na investigação de oxidação de álcoois (BARBALHO, 2007).

2.1.2 SURFACTAÇÃO

Nanopartículas de ferritas são muito sensíveis à oxidação e à aglomeração por terem uma alta área superficial específica e alta razão superfície/volume. Sob condições ambientes, ocorrem oxidações rápidas sobre a superfície das nanopartículas, levando à criação de uma fina camada de óxidos, que mudam drasticamente as propriedades das partículas (MACCURIE, 1994; MATOS, 2010).

A aglomeração natural dessas nanopartículas em grandes *clusters* é um outro problema que impede o processamento desses materiais. Dessa forma, para preservar as propriedades específicas magnéticas e para proteger as nanopartículas tanto da oxidação quanto da aglomeração, a aplicação de processos de encapsulamento tem sido propostos. O encapsulamento de nanopartículas tem sido sucessivamente utilizado pelo uso de carbono, sílica, metais preciosos, óxidos metálicos, polímeros orgânicos e surfactantes (MARINS, 2005).

Surfactantes ou polímeros são comumente empregados para melhorar a superfície das nanopartículas durante ou depois da síntese para evitar aglomerações (MARINS, 2005).

Entre os tensoativos orgânicos, o ácido oleico é um excelente agente de surfactação que pode se ligar fortemente à superfície de metais e óxidos metálicos por meio do grupo carboxila. É muito utilizado na síntese de ferrofluidos, isto é, dispersões estáveis de nanopartículas magnéticas em solventes orgânicos ou água (MARINS, 2005).

Estudos que envolvem o revestimento por polímeros tem despertado interesse, uma vez que os polímeros podem aumentar as forças repulsivas mais que os próprios surfactantes (MARINS, 2005). São descritos na literatura a utilização de tanto polímeros naturais como sintéticos na recobertura de óxidos e ferritas. Os polímeros naturais mais comuns são: dextrana, quitosana, amido, goma arábica e gelatina. Os polímeros sintéticos mais usados são: polietileno glicol (PEG), poli(álcool vinílico) (PVA), poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido acrílico)-g-alginato e polimetilmetacrilato (PMMA) (MARINS, 2005).

Revestimentos finos de polímeros não são adequados para proteger óxidos e ferritas extremamente reativos. Óxidos metálicos estabilizados por uma simples ou dupla camada de surfactantes ou polímeros, não são estáveis ao ar, tornando-os facilmente lixiviados por uma solução ácida, resultando na perda da sua magnetização (MARINS, 2005).

Nanopartículas de óxidos de ferro podem ser preparadas nos poros de polímeros reticulados apresentando altas áreas específicas e estabilidade ao ar como demonstrado por Andrade *et al.*(2005) e Rabelo *et al.* (2004). Estes materiais tem potencial para aplicações como catalisadores devido às altas áreas específicas dos suportes, bem como, a presença de nanopartículas de óxido de ferro.

Uma desvantagem do uso de nanocompósitos de óxidos de ferro em polímeros porosos como catalisadores é a estabilidade relativamente baixa do suporte em temperaturas mais altas, um problema que é ainda mais

reforçado com a possível atividade catalítica do centro magnético nas reações de degradação. Portanto, a descoberta de outras técnicas mais eficientes para a cobertura desses núcleos magnéticos é muito importante, uma vez que polímeros orgânicos não são estáveis em condições de alta temperatura (MARINS, 2005).

2.2 CARVÃO ATIVADO

Carvões ativados são materiais porosos que apresentam estrutura química formada por camadas interligadas, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores sucessivamente (FERRARI e REZENDE, 1998). Esta porosidade é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidade. A maior parte dos materiais carbonáceos que dão origem ao carvão ativado possui um certo grau de porosidade, com área superficial específica variando entre 10 e 15 m².g⁻¹, porém, após a carbonização e ativação os carvões podem apresentar áreas superficiais específicas acima de 1000 m².g⁻¹ (OTTO, 2010).

Em geral, o carvão ativado apresenta em sua composição de 60 a 95% de carbono (FERRARI e REZENDE, 1998). É formado por uma rede gráfica com estrutura amorfa ou desordenada. Sua estrutura lamelar é formada pela sobreposição das camadas carbonáceas obtidas pelas dobras das camadas da matriz do carvão (OTTO, 2010). A distância entre as lamelas permite a formação de sítios reacionais onde ocorre, também, a adsorção de íons. Esta região pode acomodar uma série de elementos como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio que podem estar na forma de grupos funcionais. O oxigênio é o principal átomo que aparece na rede de carbono, aparecendo principalmente como grupos carbonila, carboxila, hidroxila e enóis. Estes grupos influenciam nas propriedades de adsorção do material e também na reatividade (GUILARDUCI et al, 2006).

2.2.1 OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Carvões ativados podem ser obtidos através de duas etapas distintas: pirólise da matriz orgânica e a ativação do carvão por processos físicos e químicos (PEREIRA *et al*, 2008).

Para a pirólise da matriz orgânica, diversos precursores podem ser utilizados, dentre eles estão as cascas de coco, de arroz e de nozes, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, grãos de café, caroços de pêsego, de damasco, de amêndoa, de ameixa e de azeitona, entre outros materiais carbonáceos. As matérias-primas mais utilizadas para a obtenção do carvão são a madeira (130.00 ton/ano), o carvão mineral (100.000 ton/ano), lignina (50.000 ton/ano), a casca de coco (35.000 ton/ano) e a turfa (35.000 ton/ano) (OTTO, 2010).

Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser convertidos em carvões ativados. No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (FERRARI e REZENDE, 1998).

A pirólise permite a obtenção de um material estável termoquimicamente e pode ser dividida em duas etapas: i) calcinação, também chamada de carbonização primária, que ocorre abaixo de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e ii) carbonização, também chamada de carbonização secundária, com temperaturas maiores que $600 \text{ }^\circ\text{C}$, onde ocorrem mudanças na estrutura interna do material carbonáceo (OTTO, 2010).

Durante a calcinação, algumas variáveis como a taxa de variação da temperatura, a temperatura final, a natureza da atmosfera, a espessura do leito de calcinação e outras, influenciam nas propriedades finais do carvão. Isso acontece, pois nessa etapa ocorrem transformações no material, tais

como: reações químicas de decomposição térmica dos precursores, com liberação de produtos voláteis que conferem porosidade ao carvão; alteração da estrutura cristalina com mudança de fase, resultando na passagem da estrutura amorfa a cristalina e vice-versa ou na estabilização da estrutura cristalina; ou modificação da textura do carvão por sinterização ou colapso dos poros. Além disso, após essa etapa, os carvões tem sua área superficial aumentada (OTTO, 2010).

A carbonização é uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO , H_2 , CO_2 e CH_4), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Nessa etapa ocorre a formação de uma estrutura semelhante à do grafite. Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e natureza da matéria prima. Se o material for um polímero haverá um incremento na razão C/H e C/O e na temperatura de carbonização com elevação do grau de reticulação do polímero. Além disso, a rede estrutural vai se tornando mais carbonácea e o teor de compostos aromáticos vai aumentando, com a formação de *clusters* com anéis de seis membros, aleatoriamente ligados a medida que o grau de reticulação aumenta. Os espaços entre os *clusters* constituem os microporos, que podem ser obstruídos parcialmente com o alcatrão e outros produtos de decomposição (FERRARI e REZENDE, 1998).

A ativação, processo subsequente a pirólise, consiste em melhorar as propriedades dos carvões após as grandes mudanças estruturais que ocorrem com a carbonização e calcinação. Na ativação, o material carbonizado é submetido à reações secundárias, visando o aumento da área superficial e o aumento da porosidade do carvão. Além disso, deseja-se no processo de ativação o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, etc.) de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica. Há dois tipos de processo de ativação utilizados: ativação química ou física (PEREIRA *et al*, 2008).

A ativação química ocorre em uma única etapa, com temperaturas variando de 200 a 800 °C, envolvendo a impregnação de aditivos inorgânicos como ácido fosfórico; hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado. Em seguida o reagente químico é removido, por exemplo, por extração (reação com ácidos no caso do $ZnCl_2$ e neutralização no caso do H_3PO_4), expondo a estrutura porosa do carvão ativado. Esse processo leva a formação de uma estrutura micro e mesoporosa bem distribuída, e possibilita o aumento da área superficial específica e o volume dos poros do carvão (MACHADO. *et al*, 2007).

A ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H_2O e CO_2 ou mistura de ambos) em temperaturas que variam de 800 a 1000 °C. Experimentos com grafite mostram que a velocidade de reação do vapor d'água é oito vezes maior que a do CO_2 . Tanto o vapor de água quanto o dióxido de carbono comportam-se como agentes oxidantes moderados em temperaturas superiores a 800 °C, por isso é necessário fazer a ativação sob uma atmosfera inerte. O gás nitrogênio é muito utilizado para favorecer essa atmosfera (MACHADO. *et al*, 2007).

Além da obtenção do carvão ativado a partir do tratamento térmico de precursores orgânicos, o mesmo pode ser obtido utilizando-se resíduos sólidos descartados que contenham uma grande porcentagem de produtos orgânicos (LI. *et al*, 2004). Dentre eles, pode-se destacar os resíduos de materiais poliméricos.

O uso de carvões ativados originados da pirólise de materiais sintéticos (matrizes poliméricas) é mais vantajoso, uma vez que apresenta uma resistência mecânica à abrasão e à compressão maior que aqueles carvões originados da pirólise de materiais naturais. Isso ocorre, pois quando os carvões são obtidos por meio da pirólise de materiais naturais apresentam uma quantidade maior de cinzas, se comparados aos materiais obtidos por meio da pirólise de materiais sintéticos, e quanto menor o teor de cinzas,

maior a resistência (LI; LAROCK, 2005). Outras desvantagens de usar materiais naturais como precursores de carvão ativado está no fato dos produtos apresentarem baixa resistência termomecânica (no uso como suporte catalítico) e na sua forma física, que se limita a granular ou pó (LI; LAROCK, 2005).

Para superar esses problemas precursores poliméricos têm sido cada vez mais pesquisados e utilizados. Isso acontece, pois as propriedades dos carvões a partir de polímeros são mais facilmente controladas. Além disso, a produção de carvões com a forma física esférica garante ao material uma baixa resistência à difusão de líquidos e gases quando usados em reatores de leito fixo por causa de seu empilhamento homogêneo no leito (LI; LAROCK, 2005).

Os carvões ativados, portanto, apresentam propriedades adsorptivas interessantes, o que garante a sua aplicação para purificar, desintoxicar, desodorizar, filtrar ou mesmo, descolorir (CORTOPASSI. *et al*, 2011). Dentro dessas aplicações tem-se a purificação de águas residuais, industriais, a redução direta de gases poluentes como o monóxido de carbono e o suporte de catalisadores para reações gás-sólido (FERRARI e REZENDE, 1998).

O desempenho do carvão ativado está relacionado com suas características químicas e estrutura porosa. Entre as propriedades dos carvões que se destacam nos processos de adsorção estão: a área superficial específica, o volume de poros e os grupos funcionais presentes nas superfícies dos carvões. Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor. Também a produtividade e facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor (PEREIRA *et al*, 2008). Por isso, na maioria dos estudos realizados com carvões ativados existe a preocupação em utilizar o melhor precursor que resulte num carvão mais resistente, além de utilizar grupos funcionais específicos para determinadas reações.

Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado (FERRARI e REZENDE, 1998). A IUPAC classificou os poros de acordo com seu tamanho em: microporos (diâmetro menor que 2nm), mesoporos (2 a 50 nm) e macroporos (maior que 50 nm).

A porosidade é dada pelo grau de desordem das camadas e espaços ou poros (interstícios) que se abrem no processo de pirólise do material carbonáceo (OTTO, 2010). Além da classificação por tamanho, diferentes tipos de poros podem estar presentes em carvões ativados com formas variadas. Na Figura 1 tem-se um modelo com os diferentes tipos de poros possíveis nesses sólidos.

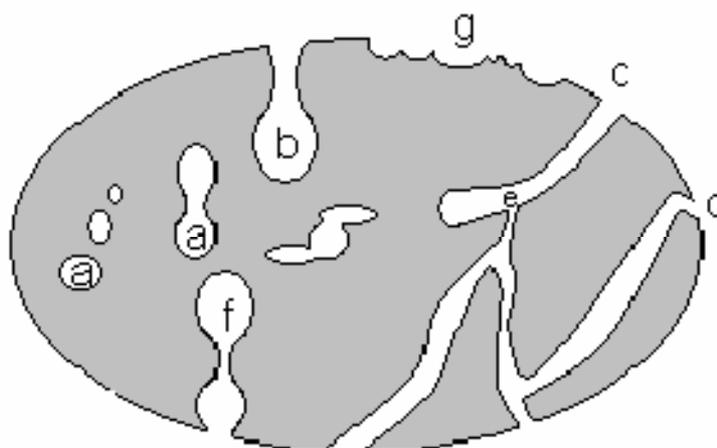


Figura 2.1 - Representação dos diferentes tipos de poro: (a) fechados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interconectados, (f) irregulares. A letra (g) representa a rugosidade da superfície (OTTO, 2010).

2.2.2 O DESENVOLVIMENTO DE CARVÕES A PARTIR DE POLÍMEROS

A polimerização em suspensão é técnica mais adequada para obtenção de polímeros precursores de carvão ativado na forma de microesferas. Nesta técnica, o iniciador é solúvel na fase que contém os monômeros que, por sua vez, é dispersa em um meio no qual é insolúvel,

geralmente uma fase aquosa, para formar gotículas. A polimerização ocorre em cada gotícula, por meio de um mecanismo radicalar (LAN e LV, 2008).

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos na busca pela síntese de carvões ativados com propriedades melhores e a partir de rotas sintéticas mais econômicas. Alguns polímeros que já foram utilizados na síntese desses carvões ativados são: poliacrilonitrila, polietileno, poliestireno, celulose, poliamida, copolímero estireno-divinilbenzeno, polietilenosulfonado, resina fenólica e copolímero de metil-vinilpiridina com N-metil-1-metil-3-vinilpiridina e divinilbenzeno, etc (OTTO, 2010). De maneira geral, os polímeros mais utilizados são aqueles que apresentam alto grau de reticulação, ou que foram modificados quimicamente com agentes oxidantes. Isso acontece, pois durante a carbonização a despolimerização é minimizada, devido a alta estabilidade que essas ligações cruzadas garantem ao material (LI; LAROCK, 2005).

O copolímero estireno-divinilbenzeno (STY-DVB) é amplamente empregado em muitas rotas sintéticas de esferas de carvão ativado, uma vez que os tamanhos dos seus poros podem ser controlados, conforme estudo feito por Rabelo e Coutinho (1994), quando observaram que polímeros com porosidades diferentes surgiam quando variavam as quantidades de DVB, o tipo de diluente inerte e o grau de diluição durante a polimerização. Os copolímeros STY-DVB possuem uma estrutura reticulada, não podendo, portanto, serem fundidos, devido à limitação de movimento molecular introduzida pelas ligações cruzadas, sendo denominados termorrígidos. Por outro lado, podem ser facilmente modificados quimicamente através de reações nos anéis benzênicos das unidades repetitivas estirênicas (OTTO, 2010).

Entre as modificações químicas mais comuns está a funcionalização com grupos sulfônicos, que garante ao catalisador, sítios ácidos. Após a sulfonação, esses materiais são conhecidos como resinas de troca iônica. Essas resinas são materiais sólidos insolúveis que carregam íons que podem ser trocados (RABELO e COUTINHO, 1994). Dessa forma, faz-se a sulfonação do copolímero de STY-DVB para facilitar a difusão de líquido

pelos poros do material e a consequente fixação de cátions (muitas vezes metais) tornando os sítios ativos.

Copolímeros Sty-DVB sulfonados apresentam maior rendimento como precursores de carvão ativado que copolímeros não sulfonados (OLIVEIRA e RANGEL, 2002). Além disso, metais tais como: ferro, zinco, berílio, vanádio, cobre e cobalto, podem ser incorporados para modificar as propriedades do carvão ativado ou obter catalisadores suportados diretamente (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1996; HOLTZ. *et al*, 2008).

Otto (2010) desenvolveu metodologias para introdução de ferritas de cobalto em carvões ativados a partir de copolímeros Sty-DVB sulfonados. Os carvões ativados contendo ferritas de cobalto apresentaram altas atividades catalíticas na desidrogenação do etilbenzeno.

2.2.3 METODOLOGIAS PARA OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COM FERRITA DE COBALTO

Otto obteve carvão ativado contendo ferrita de cobalto a partir de duas rotas distintas. Entretanto, ambos os caminhos envolviam, aproximadamente, 10 (dez) etapas, considerando que entre algumas etapas de transformação, havia uma etapa de purificação, tornando o processo bastante trabalhoso.

A primeira rota desenvolvida apresentava a polimerização de estireno e divinilbenzeno, seguida da sulfonação, adsorção dos íons metálicos, oxidação em meio alcalino com formação de ferrita e, por fim, a carbonização da matriz polimérica. A segunda rota apresentava a carbonização da matriz polimérica inicialmente obtida após a sulfonação, ativação, funcionalização do carvão e adsorção dos íons de ferro e cobalto seguida de oxidação. As etapas detalhadas de cada metodologia estão na Tabela 1.

Tabela1 Etapas das sínteses desenvolvidas por Otto (2010)

Primeiro Caminho	Segundo Caminho
1) Polimerização;	1) Polimerização;
2) Purificação;	2) Purificação;
3) Sulfonação;	3) Sulfonação;
4) Purificação;	4) Purificação;
5) Adsorção de metais;	5) Carbonização;
6) Oxidação (repetição etapas 5 e 6 até 4 ciclos);	6) Funcionalização;
7) Carbonização;	7) Adsorção de metais;
8) Ativação.	8) Oxidação;
	9) Carbonização;
	9) Ativação.

Ambas as metodologias , originaram catalisadores promissores, de carvão ativado contendo ferritas de cobalto, para desidrogenação do etilbenzeno. A proposta desse trabalho, portanto, envolve a síntese do mesmo catalisador de carvão ativado com uma ferrita de cobalto, mas incorporando-a no momento da polimerização em suspensão para obtenção do polímero precursor. Devido a essa alteração a matriz polimérica não apresenta a necessidade de ser sulfonada, ou seja, de ter seus sítios com carga negativa para adsorver os metais. Além disso, obtendo-se a matriz polimérica precursora do carvão já com a ferrita de cobalto em sua estrutura, pode-se evitar a etapa de purificação para retirada do diluente e resíduos de monômero levando o copolímero diretamente para a carbonização após a polimerização.

A partir da obtenção das esferas de copolímero, o tratamento térmico – carbonização, calcinação e ativação – garante a resistência e fixação da ferrita na estrutura porosa do carvão ativado. Sendo assim, a síntese proposta nesse trabalho envolve apenas 5 (cinco) etapas:

- 1) Síntese do gel de ferrita de cobalto;

- 2) Purificação do gel de ferrita de cobalto;
- 3) Polimerização dos monômeros de STY e DVB com o gel de ferrita de cobalto;
- 4) Carbonização;
- 5) Ativação

2.3 ÓLEO DE SOJA

Uma das diferenças aplicadas nessa nova metodologia é a substituição dos diluentes heptano e tolueno por outro diluente que fosse menos volátil e que pudesse, de certa forma, aumentar a massa orgânica do copolímero. Isto se faz necessário devido a menor estabilidade do copolímero Sty-DVB não sulfonado em relação ao sulfonado (VALVERDE et al, 2008).

Um outro fator importante na escolha do óleo de soja é que, segundo alguns trabalhos já realizados, o mesmo pode ser polimerizado (VALVERDE et al, 2008).

O óleo de soja é um óleo vegetal biodegradável presente no mercado alimentício. 80% do óleo de soja produzido anualmente é utilizado na alimentação humana. Outros 6% é utilizado em alimentação animal, enquanto que o remanescente (14%) é utilizado na fabricação de sabões, ácidos graxos, lubrificantes, etc. (SUAREZ, 2007). A poliinsaturação do óleo de soja é que torna possível a polimerização ou a copolimerização deste óleo vegetal na obtenção de novos materiais (LI, 2005).

Contudo, a reatividade desses óleos para as diferentes técnicas de polimerização depende do número e da natureza das duplas ligações, sendo que as ligações duplas conjugadas são mais reativas. Os triglicerídeos têm grande peso molecular antes da polimerização devido à presença de cadeias laterais com muitos átomos de carbono. Essas ramificações, após a polimerização, favorecem a formação de ligações cruzadas que garantem a estabilidade da estrutura polimérica (SUAREZ, 2007; LI; LAROCK, 2005).

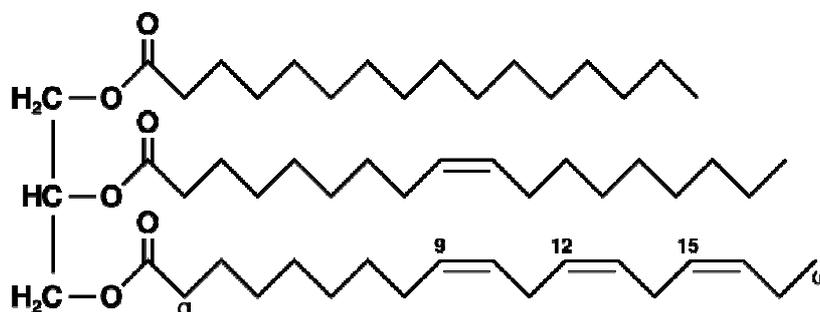


Figura 2.2 - Modelo de cadeia de triglicerídeo (SUAREZ, 2007)

As vantagens em utilizar o óleo de soja como diluente e comonômero na polimerização do copolímero Sty-DVB incluem o baixo custo, origem renovável e a possível biodegradabilidade dos materiais poliméricos após seu uso (LI; LAROCK, 2005).

2.3.1 ÓLEO DE SOJA UTILIZADO NA OBTENÇÃO DE OUTROS MATERIAIS

A maioria dos materiais plásticos têm seus monômeros originados do petróleo o que causa sérios problemas ambientais e econômicos. Problemas econômicos surgem, pois o petróleo se caracteriza como recurso não renovável de grande consumo. Já os problemas ambientais surgem, uma vez que a decomposição desses materiais poliméricos de origem petrolífera na natureza é um processo lento (LI; LAROCK, 2005).

Recentemente, propostas com materiais bio-baseados têm sido amplamente estudadas como alternativas viáveis para a obtenção de produtos baseados em monômeros petrolíferos. Exemplos são carboidratos, como celulose ou quitina, proteínas, como proteína de soja ou de queijo e derivados do ácido lático como o poli(ácido lático) e seus copolímeros (LAN e LV, 2008 e LI; LAROCK, 2005). O grande desafio de se obter polímeros de fontes renováveis é a obtenção de materiais com propriedades mecânicas que sejam melhores ou pelo menos semelhantes às propriedades dos

plásticos de origem petroquímica. Uma das vantagens de polímeros obtidos de fontes renováveis é potencial biodegradabilidade e/ou biocompatibilidade desses materiais (LI; LAROCK, 2005).

Particularmente promissor como monômeros para obtenção de polímeros biodegradáveis são óleos vegetais, que consistem em triglicerídeos que se diferenciam pelo tamanho das cadeias de ácidos graxos e no número de ligações duplas de carbonos presentes por cadeia (LI; LAROCK, 2005 e VALVERDE et al, 2008).

Larock e colaboradores têm preparado e caracterizado uma grande variedade de plásticos, elastômeros, adesivos e materiais emborrachados pela copolimerização de óleo de soja regular e óleo de soja conjugado (VALVERDE et al, 2008). Esses materiais podem ser produzidos pela copolimerização catiônica do óleo de soja com estireno e/ou divinilbenzeno (DVB) catalisada por dietil estearato trifluorborato (LI; LAROCK, 2005).

A polimerização térmica de óleo altamente reativo e a copolimerização via radicais-livres de óleo de soja epóxido acrilatado tem sido reportada. A técnica de polimerização via radical-livre tem sido aplicada na indústria, por ser um processo barato e menos sensível à presença de impurezas que permitem o uso de grande variedade de monômeros com ou sem funcionalidade (LI; LAROCK, 2005). Um exemplo de copolimerização via radical livre de óleo vegetal é o uso de óleo de linhaça conjugado com acrilonitrila e DVB (LI; LAROCK, 2005).

Considerando as polimerizações de óleos vegetais descritas, esperava-se que o óleo de soja utilizado como diluente na polimerização de estireno e divinilbenzeno atuaria também como comonômero alterando as propriedades finais do produto.

2.4 DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO ETILBENZENO

O monômero estireno é um importante precursor químico de diversas reações e sínteses orgânicas, por estar associado à produção de borrachas

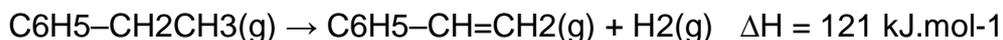
sintéticas, plásticos e resinas copoliméricas, entre outros (OLIVEIRA e RANGEL, 2002).

A obtenção do estireno pode ser dada por diversas rotas sintéticas, seja em laboratórios, seja em escala industrial. As rotas de destaque são a desidrogenação catalítica do etilbenzeno, desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, epoxidação do propeno com hidroperóxido de etilbenzeno, a dimerização do estireno, seguida de desproporcionamento e degradação do próprio poliestireno reciclado (OTTO, 2010).

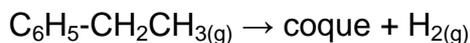
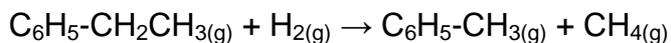
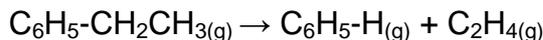
A rota mais utilizada na obtenção desse monômero é a desidrogenação catalítica do etilbenzeno na presença do vapor d'água. Contudo, catalisadores são necessários para essa reação e, dessa forma, diversos estudos provam a aplicação de diferentes catalisadores na obtenção do estireno (OLIVEIRA e RANGEL, 2002).

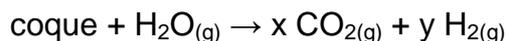
Essa rota consiste na mistura da fase gasosa do etilbenzeno com vapor de água. Essa mistura passa por um leito de catalisador sólido. A maioria desses catalisadores são baseados em óxidos de ferro, promovidos por uma porcentagem de óxido de potássio ou carbonato de potássio. Como o potássio é facilmente perdido no meio reacional, existem muitas pesquisas com sínteses de novos óxidos que são empregados nessa reação para obtenção do estireno (OLIVEIRA e RANGEL, 2002).

A desidrogenação do etilbenzeno com a presença de vapor de água pode ser representada pela equação 1 e é uma reação química endotérmica reversível.



Além dessa, reações secundárias podem ocorrer:





O vapor desempenha vários papéis nessa reação: é fonte de calor para potencializar a reação endotérmica e remove o coque que se forma no catalisador de óxido de ferro. O coque, além de diminuir o rendimento da reação, danifica o catalisador empregado. Assim, o vapor oxida os depósitos de carbono, supre o calor necessário à reação, desloca o equilíbrio químico, aumentando o rendimento de estireno. Além disso, o vapor também dilui os reagentes e produtos, que também desloca a posição do equilíbrio químico para os produtos da reação. Os principais sub-produtos são benzeno e tolueno. (OLIVEIRA e RANGEL, 2002; OTTO, 2010).

Os catalisadores mais empregados na desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água são óxidos inorgânicos – óxidos de ferro (hematita) com diversos promotores (cobalto, cromo, cério e potássio). Diversas melhorias já foram empregadas nesses catalisadores para evitar a degradação rápida – perda de potássio devido à corrente gasosa (OTTO, 2010).

O catalisador comercial atualmente empregado nessas reações apresenta baixo custo, porém apresenta diversos problemas como a perda de potássio ou a sua migração para o centro do catalisador, o que reduz sua atividade catalítica. Além disso, sua toxicidade – devido à presença de cromo – podem causar contaminações indesejadas, já que grande parte do catalisador deve ser descartada, devido a sua desativação (OLIVEIRA e RANGEL, 2002). Busca-se, então, o desenvolvimento de catalisadores que possam substituir o comercial. Entre as maiores chances estão os óxidos de ferro suportados e associados a outros metais.

Nesse trabalho, como visto, utilizou-se íons de cobalto associados ao óxido de ferro, ou seja, substituindo íons de ferro no composto inorgânico, numa proporção de dois íons de ferro para um de cobalto.

Vários suportes como os carvões ativados, as sílicas, as zeólitas e a alumina (FERRARI e REZENDE, 1998) podem ser utilizados combinados com óxidos de ferro e outros metais como o vanádio, o cromo, o cério, o

cobre, o berílio (BARBOSA *et al.* 1997) e o cobalto na desidrogenação do etilbenzeno.

Os carvões ativados merecem destaque entre os suportes conhecidos, pois, além de serem facilmente obtidos, têm grande estabilidade térmica e mecânica na temperatura de reação. Possui uma alta área superficial específica e porosidade, que permitem que o catalisador seja melhor disperso sobre o suporte, gerando um maior número de sítios ativos (OTTO, 2010).

METODOLOGIA

3 METODOLOGIA

3.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram usados como recebidos e sem nenhuma purificação:

- Ácido clorídrico – IMPEX, P.A.
- Ácido nítrico – IMPEX, P.A.
- Ácido oléico – Labsynth, P.A.
- Catalisador comercial mássico de óxido de ferro.
- Cloreto de cobalto (II) hexaidratado – VETEC P.A.
- Cloreto de ferro (III) hexaidratado – VETEC P.A.
- Cloreto de sódio – Labsynth, P.A.
- Divinilbenzeno – Nitriflex S.A. Indústria e Comércio.; Grau de pureza comercial
- Estireno – Nitriflex S.A. Indústria e Comércio.; Grau de pureza comercial
- Etanol comercial – Cruzeiro Indústria Química e Farmacêutica S.A.
- Etilbenzeno – Fluka, Grau GC.
- Gelatina em pó – Labsynth, U.S.P.

- Hidróxido de sódio – **Dinâmica Química Contemporânea Ltda. P.A.**
- **Hidroxietilcelulose – Polytechno, Indústrias Químicas S.A.**
- **Metanol – J.T.Baker, HPLC.**
- **Nitrato de Prata – ECIBRA, Indústria Brasileira.**
- Óleo de soja – Soja – Bunge Alimentos S.A.
- Peróxido de Benzoíla – VETEC, PA.

3.2 EQUIPAMENTOS

Além dos equipamentos e vidrarias de laboratório foram usados os equipamentos descritos a seguir:

- Aparelho de análise térmica termogravimétrica e diferencial (TG/DTA) simultânea SHIMADZU, Modelo DTG60/ 60H;
- Difratrômetro SHIMADZU, modelo XRD-6000, com radiação Cu-K α ($\lambda = 0,154$ nm);
- Dispersor mecânico Ultraturrax T10 Basic IKA, Ika Labortechnik, JANKE & HUNKEL GMB & CO. KG;
- Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) aparelho – Bomem Michelson MB - Series Hartmann & Braun, com resolução de 2cm^{-1} ;
- Analisador automático de adsorção física de nitrogênio Micromeritics, modelo ASAP 2010;
- Espectrômetro de absorção atômica em chama Perkin-Elmer 306;
- Microscópio Eletrônico JEOL JCM 6610.

3.3 PROCEDIMENTO

3.3.1 SÍNTESE DO GEL DE FERRITA DE COBALTO (CoFe₂O₄)

O gel de ferrita de cobalto foi sintetizado segundo metodologia descrita por *Liu et al* (2005) através da precipitação do óxido de ferro em meio alcalino e posterior recobertura com ácido oléico.

3.3.1.1 PREPARO DA SOLUÇÃO DE CLORETO DE FERRO E CLORETO DE COBALTO (2:1)

Para o preparo da solução de sais de cloreto, utilizou-se 5,96 g de cloreto de ferro hexahidratado (FeCl₃.6H₂O) e 13,25 g de cloreto de cobalto hexahidratado (CoCl₂.6H₂O) em 100 mL de água destilada, obedecendo uma relação molar de 2:1. Para garantir a acidez do meio, utilizou-se 10 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado.

3.3.1.2 PREPARO DA SOLUÇÃO ALCALINA DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO (3 MOL.L⁻¹)

Em um béquer de capacidade volumétrica de 1000 mL, pesou-se 12 g de hidróxido de sódio (NaOH) e utilizou-se 100 mL de água destilada. Essa solução ficou em agitação magnética e temperatura de 80 °C, até total dissolução do sal.

3.3.1.3 PRECIPITAÇÃO DA FERRITA DE COBALTO (CoFe₂O₄)

A solução de sais de cloreto foi completamente gotejada na solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) de forma lenta, com o auxílio de um funil de adição de capacidade volumétrica de 250 mL.

Durante a adição, a mistura de soluções ficou sob agitação magnética e sob aquecimento (80 °C), o que permaneceu por 2 (duas) horas após a total adição da solução de sais de cloreto à solução de hidróxido de sódio.

Os precipitados obtidos foram purificados com 3 (três) porções de 100 mL de água destilada e 3 (três) porções de 100 mL álcool etílico. Para verificar a purificação do material sintetizado, preparou-se uma solução a 0,01 mol.L⁻¹ de nitrato de prata. A cada etapa da purificação, deixou-se o material decantar magneticamente, com o auxílio de um ímã, e pipetou-se 2 mL do sobrenadante em um tubo de ensaio. Sobre o sobrenadante recolhido, pipetou-se de duas a três gotas da solução de nitrato de prata para observar a presença de cloreto no sobrenadante. Essa observação foi feita através do turvamento do sobrenadante ou também da precipitação do cloreto de prata.

3.3.1.4 COBERTURA COM ÁCIDO OLEICO

Após a purificação, os precipitados foram dispersos em água destilada. A temperatura do sistema foi aumentada para 90 °C e 10 mL de ácido oléico foi gotejado lentamente, com auxílio de um funil de separação de capacidade volumétrica de 50 mL. O sistema foi mantido em aquecimento e agitação magnética por 30 (trinta) minutos e foi observada a formação de gel. O gel de ferrita de cobalto foi purificado com 3 (três) porções de 100 mL de água destilada e 3 (três) porções de 100 mL de álcool etílico. Além disso, realizou-se o mesmo teste com nitrato de prata no sobrenadante do gel de ferrita de cobalto para verificar a purificação desse material. Após essa etapa, o gel obtido foi levado à estufa, a 40 °C, por 24 horas.

3.3.2 SÍNTESE DAS MATRIZES POLIMÉRICAS

A síntese das diferentes matrizes do copolímero foi realizada segundo a metodologia descrita por *Rabelo e Coutinho, 1994*. As pérolas foram preparadas por meio de polimerização em suspensão aquosa em balão de três bocas de fundo redondo de capacidade volumétrica de 1000 mL, acoplado a um agitador mecânico e condensador de refluxo. O grau de diluição dos monômeros no diluente foi de 50% (v/v). A proporção molar de monômeros utilizada foi de 16/84 de estireno e de divinilbenzeno. A Figura 3.1 ilustra o sistema utilizado.

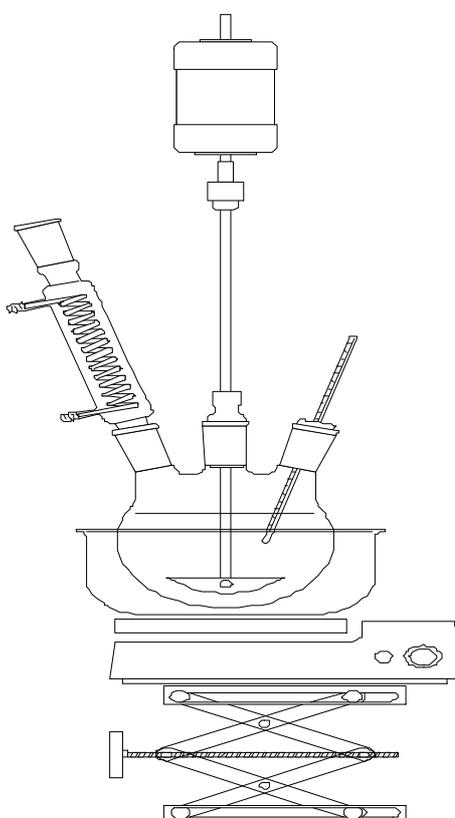


Figura 3.1 Esquema do sistema para síntese do copolímero de estireno e divinilbenzeno

3.3.2.1 PREPARO DA FASE AQUOSA

A fase aquosa foi sintetizada de forma que seu volume final correspondesse a 4 (quatro) vezes o volume da fase orgânica. Inicialmente, diluiu-se 0,84 g (2,54% p/v) de hidroxietilcelulose (HEC) em 100 mL de água destilada, por 24 horas e sob agitação magnética. A completa dissolução da hidroxietilcelulose, agente de

suspensão, é importante para garantir a obtenção de uma suspensão estável. Isto se deve ao fato de o agente de suspensão se adsorver na superfície das gotas dos monômeros, formando uma barreira contra a coalescência das mesmas durante a polimerização.

A segunda parte da fase aquosa que era composta por 1,91 g (5,79% p/v) de cloreto de sódio e 0,396 g (1,2% p/v) de gelatina, solubilizados em 100 mL de água destilada, por 30 minutos, sob agitação magnética e sob temperatura de 50 °C.

Após a total diluição, os três reagentes foram misturados e o volume final foi completado com água destilada até 330 mL.

3.3.2.2 PREPARO DA FASE ORGÂNICA

A fase orgânica foi preparada utilizando-se os monômeros de estireno e divinilbenzeno em uma relação molar percentual de 16/84. Desta forma utilizou-se 7,7 mL de estireno e 47,3 mL de divinilbenzeno.

Primeiramente, 1,938 g (0,02% p/v) do iniciador da reação de polimerização, peróxido de benzoíla, foram dissolvidos no volume utilizado de estireno. Após a total dissolução, o divinilbenzeno foi adicionado ao meio e o sistema permaneceu em agitação magnética e sob temperatura ambiente por 30 minutos, de forma a garantir a total mistura dos reagentes. À fase orgânica foi acrescentado ainda 27,5 mL de óleo de soja, o diluente, perfazendo um grau de diluição total igual a 50% e um volume final de 82,5 mL.

Algumas matrizes poliméricas foram sintetizadas com o gel de ferrita de cobalto. Esse material, por sua vez, era adicionado na fase orgânica, juntamente com o iniciador e com o estireno, de forma que, devido à presença do ácido oleico, o gel de ferrita de cobalto era perfeitamente disperso no monômero. As diferentes quantidades de gel de ferrita de cobalto utilizadas nas sínteses estão descritas na Tabela 3.1.

Sete tipos de matrizes foram preparadas, variando-se a quantidade de gel de ferrita, a velocidade de agitação, a quantidade de hidroxietilcelulose (fase aquosa) e a ocorrência ou não da purificação da matriz após a polimerização.

A amostra SDF5* foi preparada com uma quantidade de HEC 25% maior que a descrita no item 3.3.2.1, ou seja, com 1,05 g (0,318% em relação ao volume total da fase aquosa).

Tabela 2 Condições gerais de polimerização

Copolímero	Gel de Ferrita de Cobalto (%)	Velocidade de Agitação (rpm)	HEC* (%)	Purificação* *
SD	-	400	100	Sim
SD-1	-	260	100	Sim
SDF2	2	400	100	Sim
SDF2-1	2	260	100	Sim
SDF5	5	400	100	Não
SDF5-1	5	260	100	Não
SDF5*	5	260	125	Não

*Quantidade (%) de hidroxietilcelulose acrescida à fase aquosa;

** Matriz seguiu ou não a etapa de purificação após a sua obtenção;

3.3.2.3 AJUSTE DA METODOLOGIA DE SÍNTESE

Inicialmente, preparou-se uma matriz polimérica conforme a metodologia de polimerização descrita por Otto (OTTO, 2010). Entretanto, substituiu-se os diluentes heptano e tolueno pela mesma quantidade de óleo de soja. O fator de diluição, que é a relação da quantidade de diluente pela quantidade de monômeros (v/v), permaneceu igual a 150%, ou seja, a quantidade de óleo de soja utilizado foi de

82,5 mL. Além disso, Otto utilizou a temperatura do banho de óleo a 70 °C, a velocidade de agitação a 400 rpm e o tempo de reação de 24 horas. Foi obtido material quebradiço com formato de partículas não definido.

Houve necessidade de preparar uma segunda matriz polimérica com grau de diluição menor: 100 %, o equivalente a 55 mL de óleo de soja. Além disso, a temperatura do banho de óleo foi aumentada para 90 °C, permanecendo inalterada a velocidade de agitação e o tempo de reação. O produto obtido apresenta características físicas semelhantes ao da reação anterior.

Para a síntese de uma terceira matriz polimérica apenas diminuiu-se o grau de diluição para 50%. A velocidade de agitação e o tempo de reação permaneceram inalterados.

À partir dessa síntese, encontrou-se as condições ideais para obtenção de pérolas com estabilidade mecânica e preparou-se as demais matrizes com diferentes quantidade de gel de ferrita de cobalto e de hidroxietilcelulose, conforme descrito na Tabela 3.1.

3.3.2.4 POLIMERIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DAS MATRIZES POLIMÉRICAS

Inicialmente, a fase aquosa foi colocada no balão de fundo redondo e sob agitação mecânica e temperatura ambiente. Em seguida, a fase orgânica foi adicionada lentamente à fase aquosa, de maneira que ficasse bem distribuída na fase aquosa. A suspensão foi mantida nessas condições por 10 minutos. Em seguida, o balão foi colocado no banho de óleo que estava a 90 °C. A velocidade de agitação foi mantida conforme a Tabela 3.1 e o tempo total de reação foi de 24 horas.

Após esse tempo, as esferas de copolímero foram peneiradas (peneira com abertura menor que 90 µm), a fim de se separar as esferas poliméricas do sobrenadante – ou meio reacional - e foram brevemente lavadas com 200 mL de água destilada para remover o excesso de monômeros não reagidos e o excesso de diluente remanescente.

As amostras SD, SD-1, SDF2 e SDF2-1 foram submetidas à purificação, enquanto que as demais matrizes sintetizadas (SDF5, SDF5-1 e SDF5*) não foram purificadas. Optou-se por tratar algumas matrizes e outras não, a fim de avaliar o efeito dessa etapa sobre as propriedades das matrizes obtidas, ou seja, desejou-se observar se os monômeros e o diluente remanescente alteraria a resistência termomecânica do material não purificado.

As esferas de copolímero foram depositadas em um béquer de capacidade volumétrica de 400 mL contendo 200 mL de água destilada. Submeteu-se o sistema a agitação magnética (com auxílio de barra magnética) por 20 (vinte) minutos e temperatura ambiente. Em seguida, as esferas foram filtradas em um funil de Büchner e papel de filtro. Essa etapa foi realizada por 3 (três) vezes em cada matriz que foi purificada.

Após a purificação com água destilada, as matrizes também foram limpas com álcool etílico, da mesma maneira como foram purificadas com água destilada. As lavagens com álcool etílico foram repetidas até que o filtrado apresentasse teste negativo para resíduos de monômeros, ou seja, fosse completamente solúvel em água.

As pérolas foram secas em estufa a 60 °C por 24 horas juntamente com as matrizes SDF5, SDF5-1 e SDF5*, que não foram purificadas.

Após a total secagem, as matrizes foram peneiradas com auxílio de peneiras de diâmetros de 90, 125, 250, 500 e 800 µm, sob agitação mecânica por 10 minutos em um peneirador mecânico FRITSCH Analysette 3 Spartan.

Para a caracterização das matrizes foram escolhidas as amostras SD, SDF2, SDF5 e SDF5*, pois foram as que apresentaram maior rendimento na faixa granulométrica entre 125 e 250 µm – média de 50% - que era a faixa de interesse.

3.3.3 TRATAMENTO TÉRMICO DAS MATRIZES – OBTENÇÃO DOS CATALISADORES

Após a secagem, as matrizes foram calcinadas, carbonizadas e ativadas. Todos esses processos foram realizados em mufla de aquecimento marca EDG 1800 e modelo, EDG3P-S.

A calcinação – primeira etapa do tratamento térmico - foi realizada com aquecimento até 250 °C das matrizes por 2 (duas) horas em atmosfera de ar. Após essa etapa, as matrizes foram nomeadas de SD_250, SDF2_250, SDF5_250 e SDF5*_250, respectivamente.

A segunda etapa – carbonização - foi feita à 900 °C, por 3 (três) horas e sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 10 mL.min⁻¹. Seguindo o mesmo raciocínio de nomenclatura, as matrizes obtidas após a carbonização foram assim chamadas: SD_900, SDF2_900, SDF5_900 e SDF5*_900.

A ativação – terceira etapa - por sua vez, foi realizada à 900 °C, por 3 (três) horas e sob atmosfera de nitrogênio com vapor d'água e fluxo de 10 mL.min⁻¹ do gás. Para diferenciar as matrizes obtidas após essa terceira etapa do material obtido após a segunda etapa, utilizou-se a letra "A", indicando que as amostras foram ativadas. Assim, os materiais obtidos após a última etapa de tratamento térmico foram nomeados da seguinte maneira: SD_900A, SDF2_900A, SDF5_900A e SDF5*_900A, respectivamente.

Após cada etapa, aguardou-se que as amostras fossem resfriadas antes de passar para a etapa seguinte do tratamento térmico. No final, todas as amostras foram armazenadas em frascos de vidro âmbar.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DE PÓ

Para a análise da cristalinidade da ferrita de cobalto e do gel de ferrita as amostras foram maceradas para que ficassem na forma de pó. Além dessas amostras, os copolímeros sintetizados, assim como seus respectivos carvões e intermediários também foram caracterizados pela técnica de difração de raios X de pó.

As amostras, maceradas, foram colocadas em porta amostra de vidro e analisadas em um difratômetro Shimadzu, modelo DRX6000, utilizando um tubo de cobre (K α 1,5406 Å). Foi feita varredura contínua de ângulos 2-Theta, de 10° a 80°, à taxa de 2 graus.min⁻¹.

O tamanho médio de partícula foi estimado pela equação de Scherrer,

$$d = (0,9 \cdot \lambda) / (B \cdot \cos\theta)$$

Onde:

d = diâmetro médio dos cristais;

λ = comprimento de onda da radiação X;

B = largura (em radianos) à meia altura do pico de maior intensidade;

θ_B = ângulo de Bragg, determinado pelo pico da amostra.

3.4.2 MEDIDAS DE TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG)

A estabilidade térmica de todos materiais foram avaliadas através das curvas termogravimétricas obtidas em um analisador termogravimétrico DTG GOH, Shimadzu. Uma faixa de temperatura de 25-800 °C foi estabelecida, sob taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 50 ml.min⁻¹. Foi utilizada massa de, aproximadamente, 5 mg, acondicionadas em cadinho de alumínio, próprio para análise. A perda de massa foi continuamente monitorada, durante o aquecimento (curva TG), o que possibilitou a avaliação da composição da amostra e sua estabilidade térmica. Além disso, a quantidade de eventos que ocorreram nessa análise também foi observada através da DTG.

3.4.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Na obtenção dos espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras de ferrita de cobalto, gel de ferrita de cobalto, copolímeros, intermediários e respectivos carvões ativados foi utilizado um equipamento PERKIN ELMER IR SPECTRUM ASCII PEDS 1.60 com Transformada de Fourier (FT-IR) com varredura na região de 4000 a 400 cm⁻¹. As amostras foram secas à 70 °C por 24h e masceradas. Misturou-se 1 mg de amostra e, aproximadamente, 99 mg de KBr, em um almofariz de ágata e preparou-se uma pastilha de cada material.

As análises foram realizadas por transmitância em todos os materiais e, por reflectância (DRIFTS) nos carvões ativados.

3.4.4 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE FERRO E COBALTO (ANÁLISE QUÍMICA)

Para a análise total de metal, utilizou-se, aproximadamente, 0,020 g de amostra com 20 mL de ácido nítrico concentrado e 20 mL de água destilada em béquer de capacidade volumétrica de 100 mL. A mistura permaneceu em aquecimento a 80 °C por, aproximadamente, 6 horas. Durante todo o tempo de abertura de amostra, adicionou-se 40 mL de água destilada, divididos em 4 frações de 10 mL, que foram adicionados sempre que o volume da fase líquida diminuía muito. Observou-se total abertura e completa dissolução de todos os materiais. Esperou o sistema resfriar e o mesmo foi recolhido em um balão volumétrico de 100 mL e seu volume foi completado com água destilada. A solução foi analisada em espectrofotômetro de absorção atômica em chama Perkin-Elmer 306, na Funmineral (antiga METAGO – Metais de Goiás S/A) em Goiânia, Goiás.

3.4.5 MEDIDAS DE ÁREA ESPECÍFICA E VOLUME DE POROS (ASAP)

Utilizando-se massas de 0,2 a 0,3 g das amostras, os valores das áreas superficiais específicas e dos volumes dos poros foram determinados por meio de dados da adsorção de nitrogênio a diferentes pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido em equipamento ASAP (Micrometrics, Mod. 2010 – ASAP). A área específica foi determinada seguindo o método de BET, e a distribuição de poros seguindo o método de BJH.

3.4.6 ANÁLISE MEV

A fim de analisar completamente a morfologia e textura dos materiais obtidos, fez-se análise de microscopia eletrônica de varredura no polímero SD, nos copolímeros SDF2, SDF5 e SDF5* assim como nos seus respectivos carvões ativados. As análises foram feitas em um equipamento JEOL JCM6610.

3.4.7 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS CATALISADORES

A atividade catalítica dos carvões ativados obtidos foi conduzida e um microreator de leito fixo contendo 0,100 g de amostra. O microreator é constituído de vidro borossilicato. O reator, contendo a amostra, foi aquecido num forno, sob fluxo de nitrogênio de 85 mL.min⁻¹, até a temperatura de 530 °C. Uma vez atingida a temperatura de reação o fluxo de nitrogênio foi desviado para o saturador contendo etilbenzeno a 77 °C. A mistura gasosa, constituída por etilbenzeno e nitrogênio foi introduzida numa câmara onde se misturou com o vapor de água. A razão molar obtida de vapor d'água/etilbenzeno foi de 10. A mistura assim formada foi introduzida no reator, iniciando-se a reação. O efluente do reator foi recolhido em tubo de ensaio, que estava em banho de gelo, e, de 30 em 30 minutos recolhia-se as frações obtidas, perfazendo um total de 6 horas de reação. A fase orgânica presente no eluente foi analisada por cromatografia líquida (HPLC), num aparelho Shimadzu com detector UV/Vis, em coluna analítica, fase móvel metanol:água (85:15) com fluxo de 1,0 mL/min.

O desempenho dos catalisadores foi avaliado de acordo com dois parâmetros: seletividade e conversão. A conversão considera a quantidade total de etilbenzeno que foi convertido em qualquer produto, seja ele o esperado, neste caso o estireno, ou outros produtos. A seletividade, por sua vez, avalia o quanto a reação foi seletiva a produzir o estireno, que é o produto esperado para a reação. Tais parâmetros podem ser expressos pelas equações 1 e 2:

$$\text{Conversão} = \%C = (\%EB_{\text{alimentado}} - \%EB_{\text{residual}}) / \%EB_{\text{alimentado}} \quad (1)$$

$$\text{Seletividade} = \%S = \%ES_{\text{produzido}} / (\%EB_{\text{alimentado}} - \%EB_{\text{residual}}) \quad (2)$$

Onde:

EB = Etilbenzeno

ES = Estireno

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão discutidos os principais resultados deste trabalho que foram divididos nos seguintes itens: síntese do gel de ferrita de cobalto, síntese das matrizes poliméricas, tratamento térmico, caracterização dos materiais sintetizados e teste catalítico.

4.1 SÍNTESE DO GEL DE FERRITA DE COBALTO

Nanopartículas de ferritas normalmente são preparadas em meio aquoso, uma vez que a co-precipitação é uma rota sintética simples e econômica que parte de soluções aquosas de sais de ferro e do outro metal. É feita pela adição de uma base a temperatura ambiente ou a elevadas temperaturas.

Após a mistura das duas soluções contendo os sais de ferro observou-se pH entre 8 e 14, que é um valor necessário para a melhor precipitação dos óxidos de ferrita de cobalto, uma vez que os óxidos são instáveis em meios ácidos e o meio tem de estar pelo menos levemente básico para precipitação da ferrita (FARAJI. *et al*, 2010).

O sistema ficou em digestão por duas horas e observou-se a formação de precipitados de ferrita que apresentavam magnetismo. A ferrita formada foi lavada com porções de água destilada, de modo que a cada porção, decantava-se, magneticamente, todo material e trocava-se a água. A cada etapa purificada, foi verificado se a purificação estava sendo eficiente com uma solução de nitrato de prata para avaliar a presença de cloretos. Repetiu-se a purificação até não se observar mais a turvação da água de lavagem na presença da solução de nitrato de prata.

Os difratogramas de raios X (Figuras 4.1 e 4.2) mostram que a ferrita ficou mais pura com o aumento do número de lavagens com água devido à solubilização do cloreto de sódio (NaCl). Os picos de cloreto de sódio aparecem na amostra pouco lavada (Figura 4.1) e praticamente desaparecem na amostra purificada (Figura 4.2). Observa-se que as nanopartículas de ferrita de cobalto em ambas as figuras apresentaram os picos de difração a 2θ em $18,29^\circ$, $30,08^\circ$, $35,44^\circ$, $37,06^\circ$, $43,06^\circ$, $53,45^\circ$, $56,97^\circ$, $62,59^\circ$ e $74,01^\circ$ corresponde ntes aos planos cristalográficos (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) e (533) que concordam com os padrões existentes na literatura (Carta JCPDS 22-1086). Na Figura 4.1 observa-se o aparecimento de picos correspondentes ao cloreto de sódio a 2θ igual a $27,33^\circ$, $31,69^\circ$, $45,45^\circ$, $66,23^\circ$ e $75,31^\circ$, cujos planos cristalográficos correspondentes são (111), (220), (311), (400) e (422), concordando também com a literatura (Carta JCPDS 5-628) (BRUM et al, 2008).

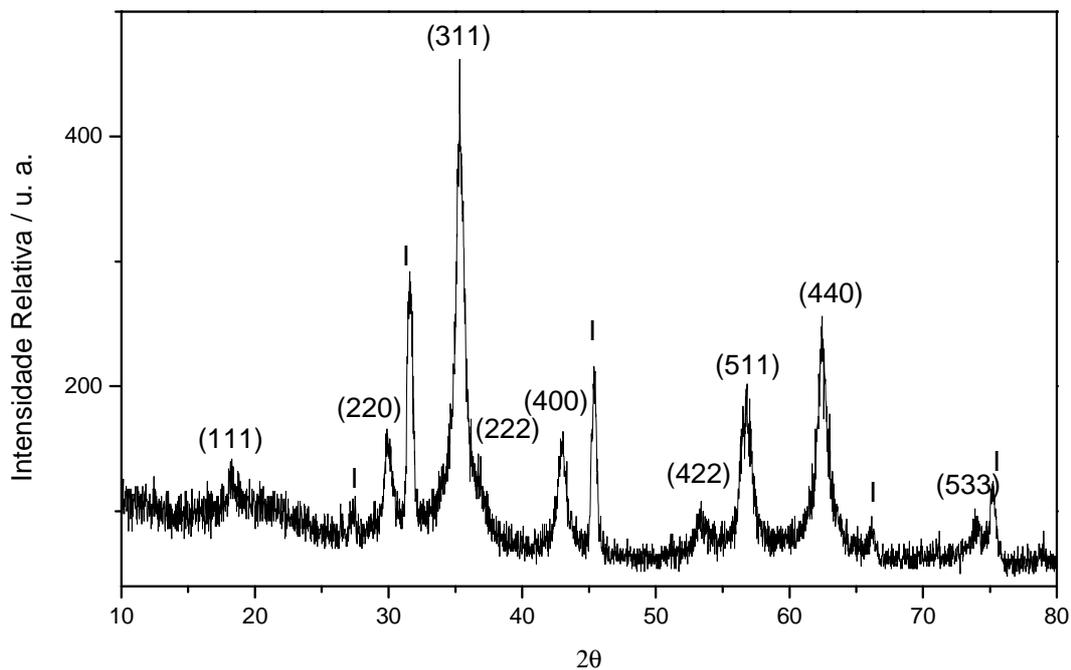


Figura 4.1 – Difratoograma de raios X da ferrita de cobalto impura (a letra I indica os picos da impureza – cloreto de sódio)

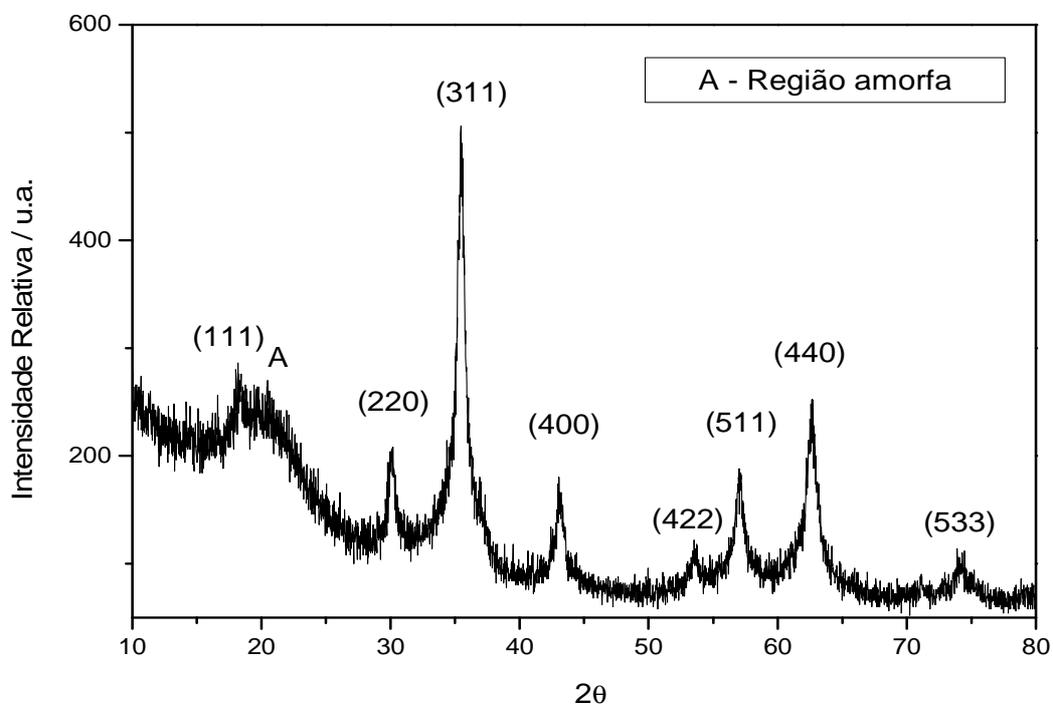


Figura 4.2 - Difratoograma de raios X da ferrita purificada

Com a purificação associada ao teste com nitrato de prata, a ferrita obtida apresentou apenas os picos referentes à ferrita de cobalto, segundo a carta JCPDS 22-1086, o que se pode ver na Figura 4.2.

Após a purificação da ferrita, iniciou-se o processo de recobrimento da mesma com ácido oléico. O ácido oléico liga-se fortemente à superfície de íons metálicos na superfície das nanopartículas de ferrita. O que melhora a estabilidade dessa ligação é a presença de ligações duplas de carbonos na estrutura do ácido oléico (C=C), que podem ajudar na formação de camadas densas nas superfícies. Além disso, devido à existência dessas duplas ligações em ácidos olefínicos, é possível a formação de géis magnéticos por polimerização e ligação cruzada das ligações duplas durante a evaporação do solvente (FARAJI. *et al*, 2010). A adição de ácido oleico forma um gel negro que se precipita, provavelmente, sem polimerização devido à baixa temperatura do sistema.

A Figura 4.3 apresenta o difratograma do gel de ferrita. Observa-se que todos os difratogramas nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 são semelhantes, indicando que a presença do ácido oléico não afetou a cristalinidade visto que sua adsorção ocorre na superfície das nanopartículas. De acordo com a equação de Scherrer, o diâmetro médio das nanopartículas de ferrita de cobalto recobertas com ácido oléico obtido foi de 21 nm, característico de produtos oriundos da síntese via coprecipitação

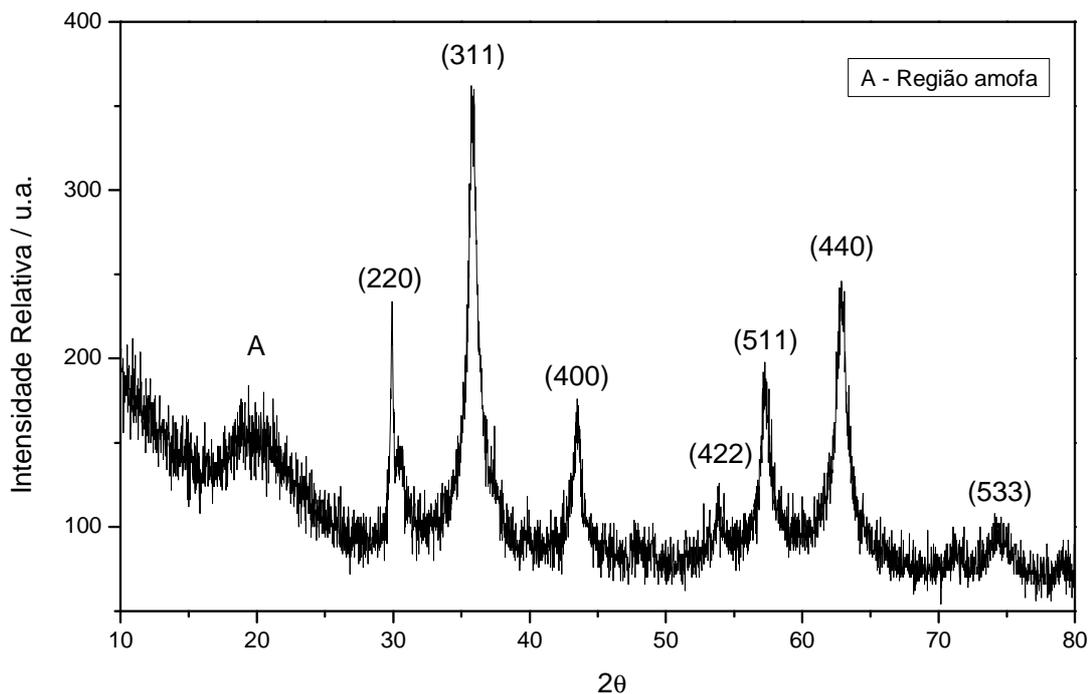


Figura 4.3 - Difratomogramas de raios X da ferrita de cobalto recoberta com ácido oléico – gel de ferrita de cobalto

O espectro de absorção na região do infravermelho da ferrita de cobalto e do gel hidrofóbico de ferrita estão apresentados na Figura 4.4. A ferrita de cobalto (Figura 4.4a) apresentou três bandas de absorção:

- 3500 cm^{-1} estiramento $\nu(\text{O-H})$ na superfície das partículas;
- 1624 cm^{-1} deformações de vibração angular de H_2O adsorvida;
- 583 cm^{-1} estiramento da ligação $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ em sítios tetraédricos.

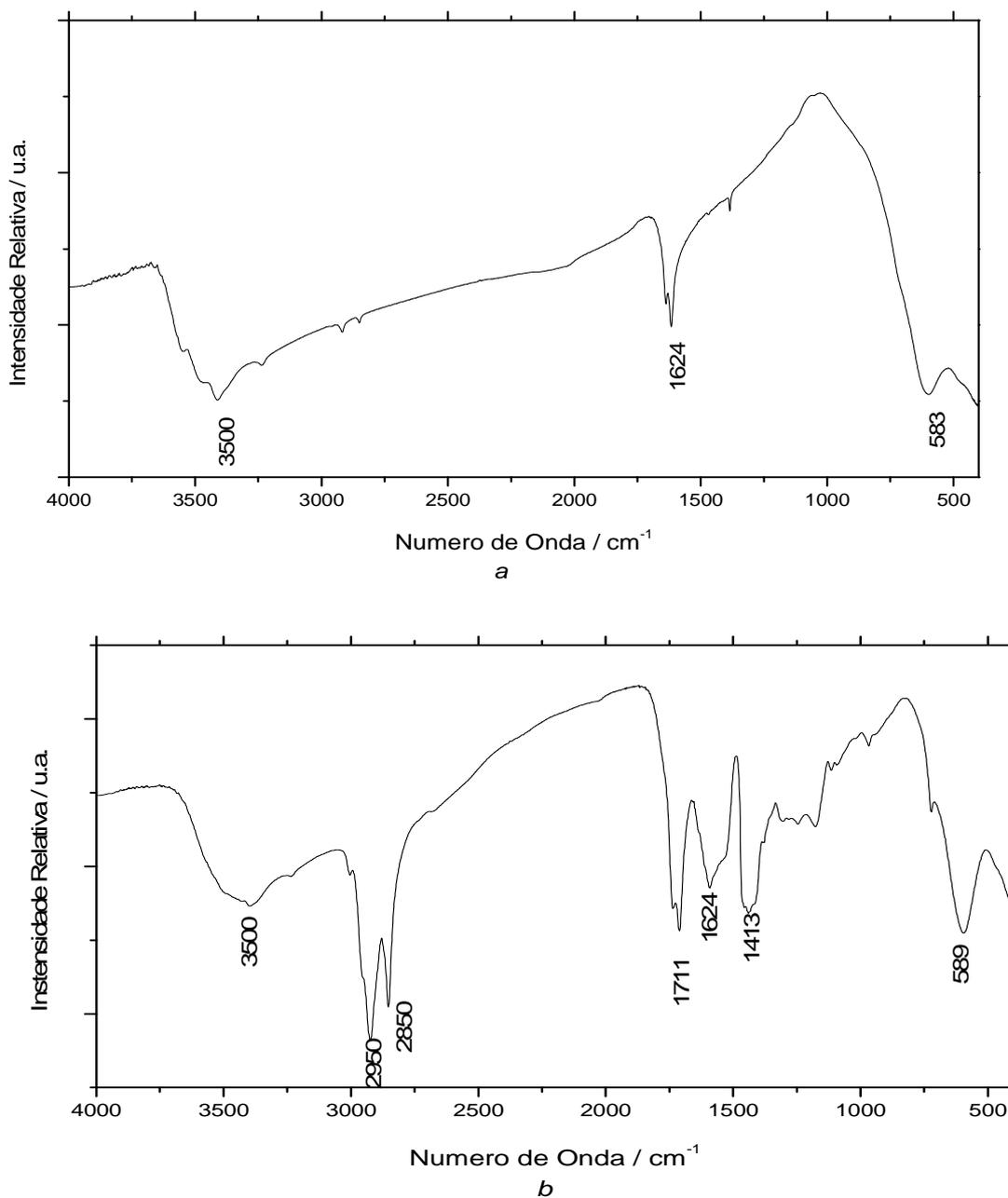


Figura 4.4 - Espectro de infravermelho da ferrita de cobalto (a) e do gel de ferrita (b)

A presença do ácido oléico pode ser observada no espectro de infravermelho do gel de ferrita (Figura 4.4b). Nota-se picos em mais regiões, como:

- 3500 cm⁻¹ água superficial;
- 2950 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹ deformação axial de grupos de CH₂ e CH₃, presentes no ácido oleico;

- 1711 cm^{-1} deformação axial de C=O de carbonila de ácido oleico livre;
- 1413 cm^{-1} deformação axial simétrica e assimétrica do ânion carboxilato (CO-O^-) ligado na superfície das nanopartículas;
- 589 cm^{-1} , estiramentos da ligação de $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$.

A Figura 4.5 apresenta a curva de TG e DTG da ferrita de cobalto. De acordo com essa análise, a ferrita apresentou perda de quase 80% de sua composição, no intervalo de temperatura de 50 a 400 °C, provavelmente devido à perda de água adsorvida na superfície ou na estrutura da ferrita. A análise foi repetida uma vez que a grande perda de massa apresentada pela ferrita é incomum, entretanto nenhuma diferença significativa foi encontrada entre as análises dos materiais sintetizados.

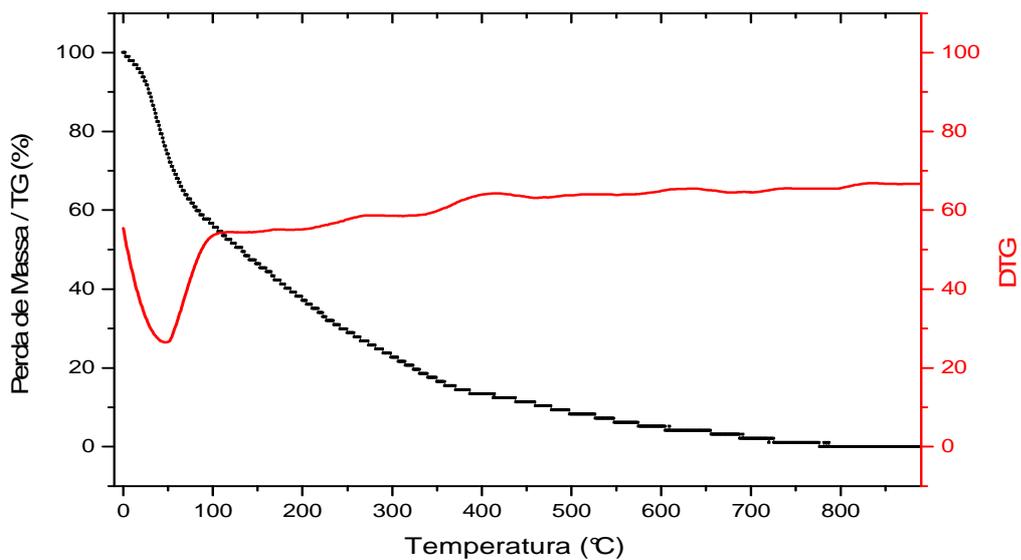


Figura 4.5 - Curvas de TG e DTG da ferrita de cobalto

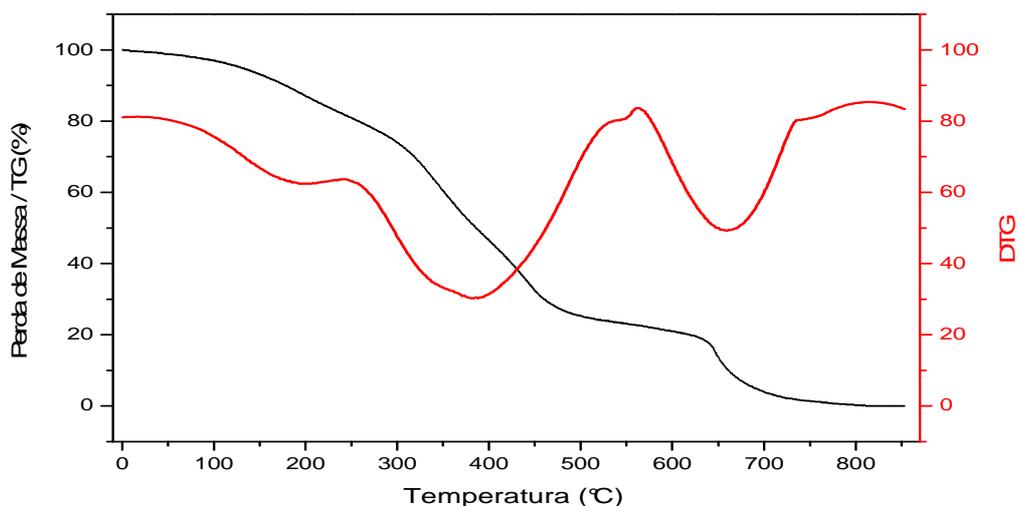


Figura 4.6 - Curvas de TG e DTG do gel de ferrita de cobalto

A DTG da Figura 4.6 mostra que o gel de ferrita sofreu três etapas de perdas de massa. A primeira de, aproximadamente, 15%, entre 100 a 200 °C que está relacionada à perda de água adsorvida na superfície ou na estrutura da ferrita. Uma segunda perda de massa até aproximadamente 30%, ocorre entre 250 e 500°C está relacionado à decomposição térmica de ácido oleico livre e ligado nas nanopartículas. Em seguida, observa-se uma estabilização da massa, devido a presença da ferrita no meio. Em 650 °C observa-se uma terceira e última perda de massa, que pode ser atribuída à possível presença de resíduos de cloreto de sódio na ferrita. Dessa forma, o cloreto de sódio remanescente pode ter atacado o óxido de ferro, implicando na degradação do mesmo (MACCURIÉ, 1994 e GONÇALVES et al, 2009).

4.2 SÍNTESE DAS MATRIZES POLIMÉRICAS E TRATAMENTO TÉRMICO

4.2.1 AJUSTE DA METODOLOGIA DE SÍNTESE DAS MATRIZES POLIMÉRICAS

O objetivo inicial do trabalho era sintetizar o copolímero STY-DVB com o óleo de soja (diluente não volátil), com e sem ferrita de cobalto. Além disso, a adição da ferrita de cobalto seria de forma direta, ou seja, no mesmo momento que a polimerização ocorria.

Inicialmente, preparou-se o copolímero estireno-divinilbenzeno (SD) sem gel de ferrita de cobalto, uma vez que era necessário estabelecer as condições ideais de reação: temperatura, velocidade de agitação, grau de diluição dos monômeros. Foram realizadas várias sínteses para condicionar a metodologia uma vez que o único diluente utilizado no meio foi o óleo de soja e este possui características físico-químicas muito diferentes dos diluentes usuais (RABELO e COUTINHO, 1994).

Pesquisas anteriores demonstraram que as estruturas porosas dos copolímeros STY-DVB dependem da afinidade da mistura de diluentes pelo copolímero. Se a proporção do agente reticulante (DVB) e a diluição dos monômeros forem baixas, um polímero tipo gel é produzido. Quando a proporção do agente reticulante e o grau de diluição são altos, é produzido uma estrutura macroporosa com núcleos mais rígidos e baixa tendência ao colapso (RABELO e COUTINHO, 1994). A uma diluição 150% de óleo de soja em relação ao volume de monômeros, foram obtidas partículas de copolímero STY-DVB ocas e sem forma definida. À medida que o fator de diluição foi diminuído, observou-se a presença de esferas poliméricas juntamente com partículas ocas, sem forma. O melhor fator de diluição para obtenção de somente partículas esféricas foi de 50% em relação ao volume total de monômeros. Além disso, a temperatura ideal para reação foi 90 °C por 24 horas, a velocidade de agitação de 400 rpm e 260 rpm.

O teor de DVB foi mantido relativamente alto (85%) para produção de materiais porosos altamente reticulados e, por isso, resistentes ao colapso dos poros durante os processos de tratamento térmico e secagem. Para avaliar as diferenças entre as matrizes sintetizadas, escolheu-se apenas aquelas sintetizadas sob velocidade de agitação de 400 rpm, exceto a amostra com maior teor de hidroxietilcelulose (SDF5*).

4.2.2 SÍNTESE DAS MATRIZES POLIMÉRICAS

Após o ajuste das condições de reação, a primeira matriz de Sty-DVB foi o copolímero SD, que se apresentou sob a forma de esferas amareladas e opacas. A coloração amarelada é devido à presença do óleo de soja e a opacidade indica a formação de estrutura macroporosa. Assim, a fim de minimizar a presença de resíduos de óleo de soja e monômeros, desobstruindo os poros formados, o material foi purificado com água destilada e álcool etílico.

A segunda matriz polimérica (compósito SDF2) apresentava coloração cinza, devido à presença de 2 % de gel de ferrita de cobalto em relação a massa de monômeros. Mesmo após a purificação, as esferas continuavam com coloração cinza, o que indicou a permanência da ferrita no copolímero.

A terceira matriz polimérica (compósito SDF5) foi preparada com 5% de ferrita de cobalto em relação a massa de monômeros e a quarta matriz (compósito SDF5*) também foi preparada com 5 % de ferrita de cobalto, porém com uma maior quantidade de hidroxetilcelulose (HEC), 25% a mais em relação a matriz anterior. A presença da ferrita de cobalto pode catalisar as reações de degradação das cadeias poliméricas diminuindo o rendimento de carvão produzido (MACCURIÉ, 1994 e GONÇALVES et al, 2009). Assim, ambas as matrizes com 5 % de gel de ferrita não foram purificadas antes do tratamento térmico para aumentar a massa de material orgânico e o rendimento de carvão. Além disso, existia o interesse em avaliar o comportamento dos resíduos de óleo de soja e de monômeros frente ao tratamento térmico nas propriedades texturais dos carvões obtidos.

Após a síntese do compósito SDF5 observou-se a formação de grumos indicando uma coalescência parcial das microesferas. Os grumos formados eram relativamente resistentes, porém sob ação de força mecânica, liberavam as esferas de compósitos. Dessa forma, para minimizar essa coalescência parcial, aumentou-se a quantidade de HEC na fase aquosa de 25% para produzir o compósito SDF5*. A HEC é um agente de suspensão que tem a capacidade de fixar-se na superfície das gotas de monômeros, formando uma barreira contra a coalescência das mesmas, durante a polimerização (MACHADO. *et al*, 2007). Com o aumento da concentração da HEC a velocidade de agitação do motor foi reduzida para 260 rpm para não ocorrer a diminuição do tamanho das pérolas devido a maior concentração de surfactante.

4.2.3 TRATAMENTO TÉRMICO

Na Figura 4.7 são apresentadas as fotos do copolímero SD, dos compósitos SDF2, SDF5 e SDF5* e de seus respectivos produtos após cada etapa de tratamento térmico.



Figura 4.7 - Fotos das matrizes sintetizadas: copolímero SD, compósitos SDF2, SDF5 e SDF5* e seus respectivos produtos após cada etapa do tratamento térmico.

Nota-se, através das fotos, as diferenças entre o copolímero, os compósitos e seus respectivos carvões. Após a calcinação a 250 °C, todos os materiais apresentaram coloração escura (preta) e essa coloração permaneceu até a última etapa (ativação a 900 °C). As fotos com ímã foram tiradas a fim de mostrar o comportamento magnético dos compósitos e dos seus carvões, assim como, de seus intermediários. Além disso, observa-se que após cada etapa do tratamento térmico o comportamento magnético se intensifica devido a perda de material orgânico e a consequente concentração da ferrita de cobalto. Dessa forma, fez-se uma avaliação do quanto de massa cada copolímero perdeu em cada etapa do tratamento térmico, bem como, da perda de massa total.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

4.3.1 AVALIAÇÃO DA PERDA DE MASSA

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram que o compósito SDF5 apresentou maior perda mássica percentual entre todas as amostras nas diferentes etapas e no processo total de carbonização, respectivamente. Além disso, a etapa responsável pela maior perda de massa foi a carbonização, onde a temperatura chegou a 900 °C. O copolímero SD e o compósito SDF2 foram lavados, portanto, não apresentaram resíduos de óleo de soja e monômeros não polimerizados, por essa razão apresentaram perdas de massa percentuais bem menores. Por outro lado, o compósito SDF5* foi o que apresentou menor perda de massa, embora tenha a mesma quantidade de ferrita e os resíduos de óleo de soja e monômeros não foram lavados como na matriz SDF5. A única diferença entre as SDF5 e SDF5* é a maior quantidade de HEC utilizada na síntese de SDF5*. Dessa forma, o excesso de HEC funcionou como proteção contra a perda de massa.

Esse estudo foi feito em duplicada e os resultados são uma média das análises.

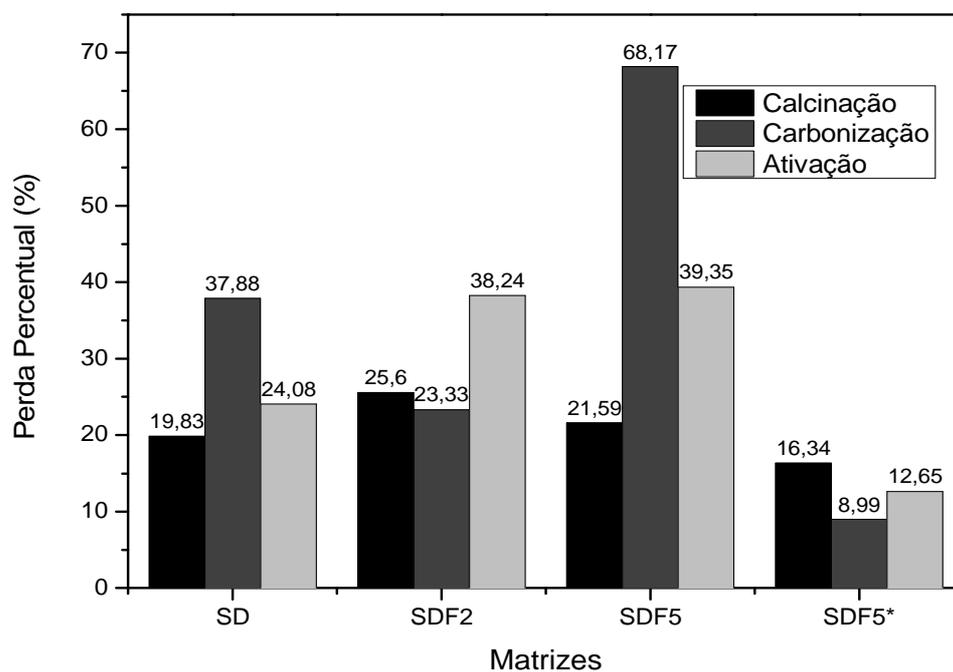


Figura 4.8 - Percentual de massa perdida do copolímero SD e dos compósitos SDF2, SDF5 e SDF5* em cada etapa do tratamento térmico.

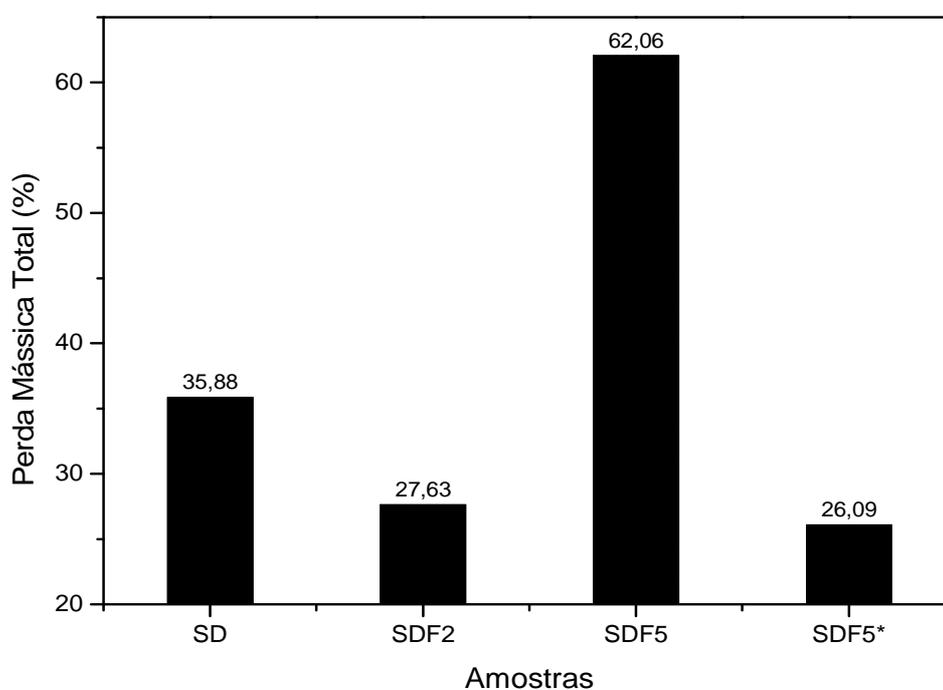


Figura 4.9 - Percentual total de massa perdida no copolímero e nos compósitos após todas as etapas do tratamento térmico.

Assim, a explicação para a menor perda de massa para o compósito SDF5*, pode ser o fato da HEC ser um polímero hidrofílico polar que circunda as pérolas impedindo a volatilização de óleo de soja e resíduos de monômeros, que são substâncias bastante apolares (MACHADO. *et al*, 2007).

4.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Nas Figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13 estão os resultados das análises de difração de raios X do copolímero SD e dos compostos SDF2, SDF5 e SDF5* e dos respectivos produtos após cada etapa do tratamento térmico.

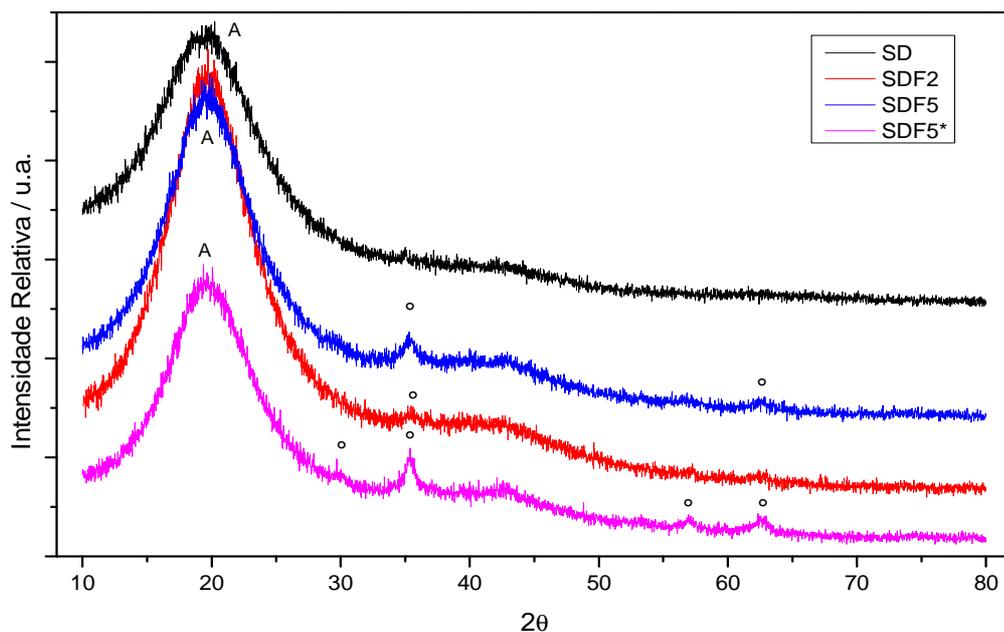


Figura 4.10 – Difratogramas de raios X do copolímero SD e dos compostos SDF2, SDF5 e SDF5*. A região amorfa está marcada pela inicial A e os picos referentes à ferrita de cobalto, com (o).

Nota-se na Figura 4.10 que os difratogramas do copolímero e dos compostos apresentam características de polímeros com um halo amorfo a aproximadamente 20° (inicial A). Essa região amorfa evidencia a baixa quantidade

de ferrita de cobalto nas pérolas de polímeros, além disso, esses difratogramas são parecidos com os de óxidos nos poros de resinas não sulfonadas. Entretanto, pode-se ver alguns picos (em baixa intensidade) que são característicos da ferrita de cobalto a 2θ $30,08^\circ$, $35,44^\circ$, $56,97^\circ$ e $62,59^\circ$ correspondentes aos planos cristalográficos (220), (311), (511) e (440), principalmente nos copolímeros com maiores teores de ferrita (SDF5 e SDF5*).

Após a calcinação das amostras (Figura 4.11), nota-se que uma segunda região amorfa surge próxima a 40° nas amostras SD_250 e SDF2_250, características de materiais carbonizados. Nos demais produtos intermediários, a 250°C , a ocorrência dessa região é menos intensa, uma vez que os picos característicos da ferrita (\circ) tornam-se mais evidentes.

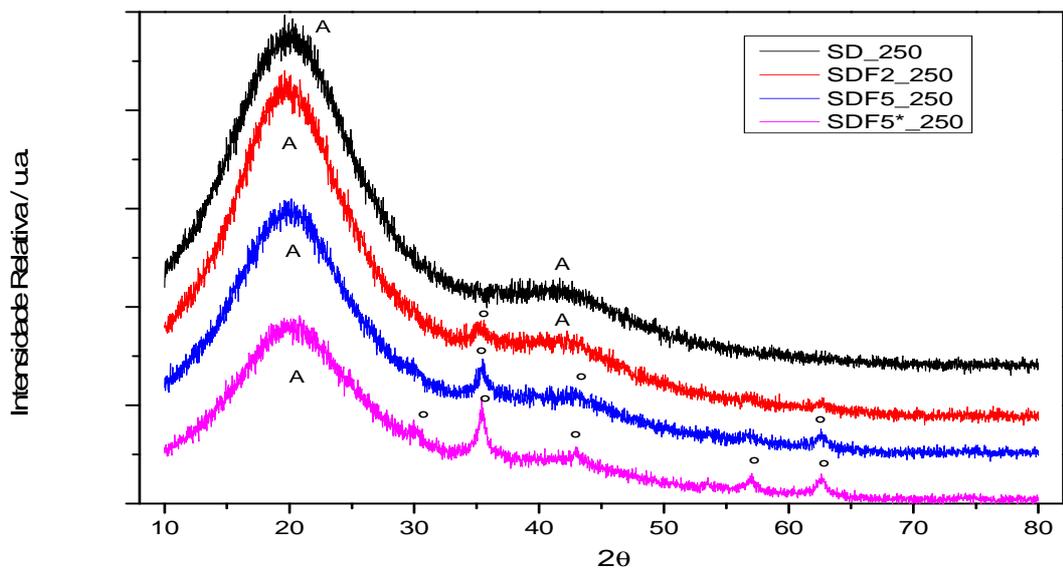


Figura 4.11 – Difratogramas de raios X das matrizes calcinadas (A), região amorfa; (\circ), picos da ferrita de cobalto).

Na Figura 4.12 (após a carbonização), além dos picos característicos da ferrita correspondentes aos planos (220), (311), (511) e (440), respectivamente em $30,08^\circ$, $35,44^\circ$, $56,97^\circ$ e $62,59^\circ$, os compósitos carbonizados apresentaram picos referentes ao ferro metálico, com planos (110), (200), respectivamente em $44,72^\circ$ e $65,04^\circ$ (MATOS, 2010). A presença do ferro metálico se dá devido às reações de

redução que ocorrem durante a etapa de carbonização. Essa redução ocorre devido às elevadas temperaturas com liberação de gás hidrogênio e à conversão da estrutura polimérica em carvão que apresentam uma atividade redutora pronunciada (MATOS, 2010).

Na Figura 4.13 tem-se o difratograma dos catalisadores e pode-se observar que os picos de ferrita de cobalto (\circ), de ferro metálico (+) e de carvão (x) estão mais intensos, justamente pela maior perda de massa orgânica e pela ocorrência das reações de redução do ferro.

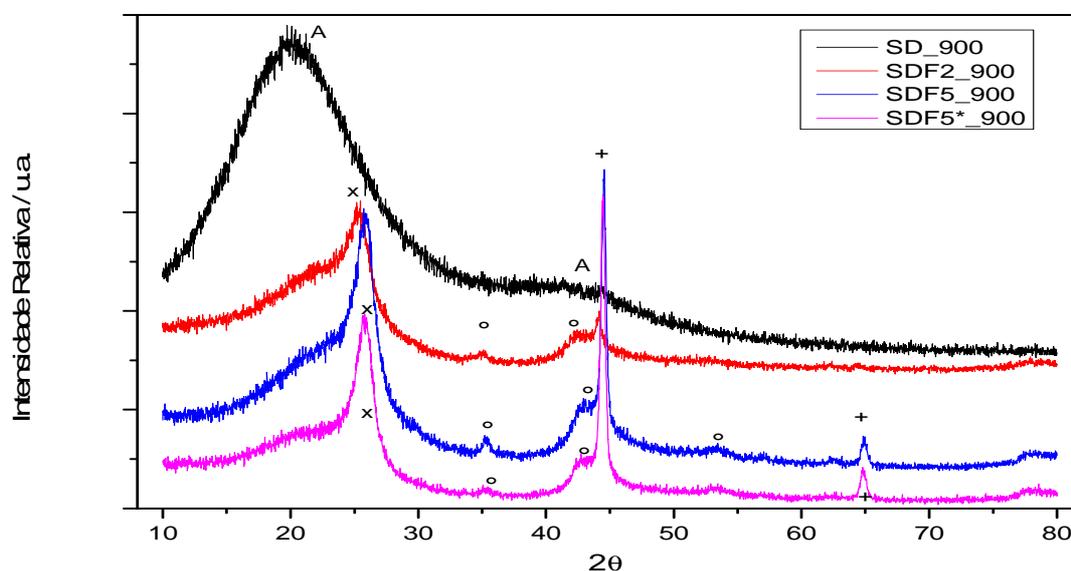


Figura 4.12 - Difratogramas de raios X dos carvões após a carbonização; A, região amorfa; x, pico de carvão; \circ picos de ferrita de cobalto; +, picos de ferro metálico.

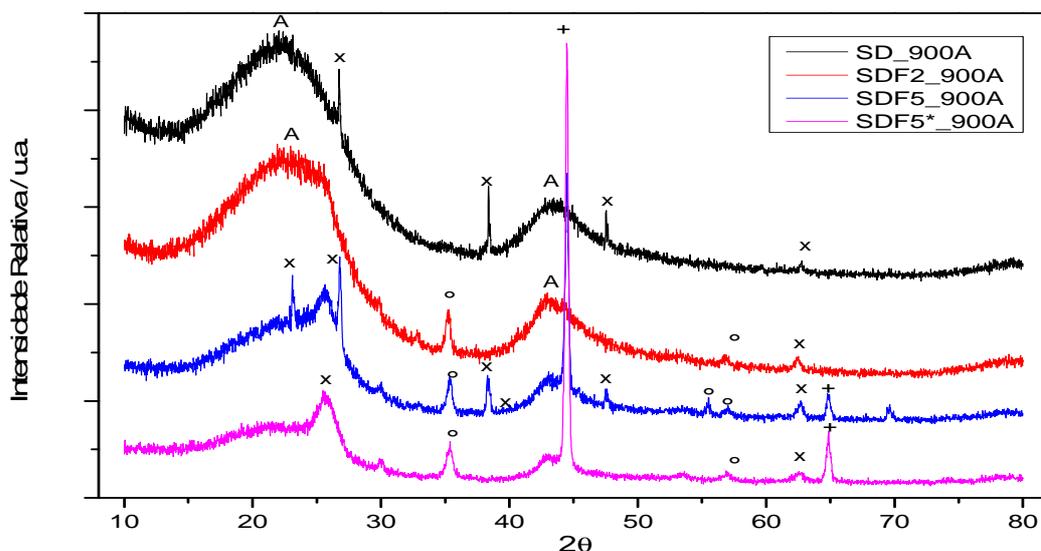


Figura 4.13 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores (carvões ativados). A, região amorfa; x, pico de carvão; ° picos de ferrita de cobalto; +, picos de ferro metálico.

É possível observar que os picos de ferro metálico na Figura 4.13 para SDF5*_{900A} ficaram mais intensos do que das demais amostras. Visto que a maior quantidade de material orgânico retido nos poros favoreceu um maior rendimento de carvão ativado, isto pode ter promovido a redução dos íons ferros na ferrita a ferro metálico. A exposição do ferro metálico na atmosfera de vapor d'água durante a ativação pode promover a sua oxidação. Para a reação de desidrogenação do etilbenzeno é importante que ocorra essa oxidação, pois o ferro é mais ativo como catalisador nessa reação quando se encontra nas formas oxidadas (SILVANA. *et al*, 2002).

4.3.3 ANÁLISE DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A Figura 4.14 mostra que os espectros do copolímero SD assemelha-se muito aos espectros dos compósitos SDF2, SDF5 e SDF5*. Todos apresentaram as bandas de absorção em 3028 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹, correspondentes a deformação axial das ligações de C-H de compostos aromáticos e C=C do anel aromático, respectivamente; bandas em 2840 cm⁻¹ e 2912 cm⁻¹ referentes ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H do grupo CH₂, respectivamente. Notou-se,

ainda, a presença de banda devido à deformação angular da ligação C-H do alceno em 1490 cm^{-1} e do alceno em 1024 cm^{-1} no plano, além de uma absorção em 710 cm^{-1} atribuída à deformação angular da ligação =CH fora do plano. Todas as amostras (copolímero e compósitos) apresentadas na Figura 4.14 apresentaram bandas características do óleo de soja utilizado como diluente a 2950 cm^{-1} a 2850 cm^{-1} , referentes à deformação axial de CH_2 e CH_3 -; a 1711 cm^{-1} , pico da deformação axial de C=O; duas bandas a 1280 e 1100 cm^{-1} referentes à ligação éster (OTTO, 2010). Considerando que as bandas de óleo de soja apareceram tanto nos materiais lavados (SD e SDF2) como nos não lavados (SDF5 e SDF5*) pode-se sugerir que o óleo reagiu com os monômeros estireno e divinilbenzeno através de suas insaturações. Por fim, em 589 cm^{-1} , foi observada a banda correspondente a estiramentos da ligação de $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ apenas nos compósitos. Além disso, nota-se que quanto maior a quantidade de ferrita, maior o pico referente à ligação Fe-O.

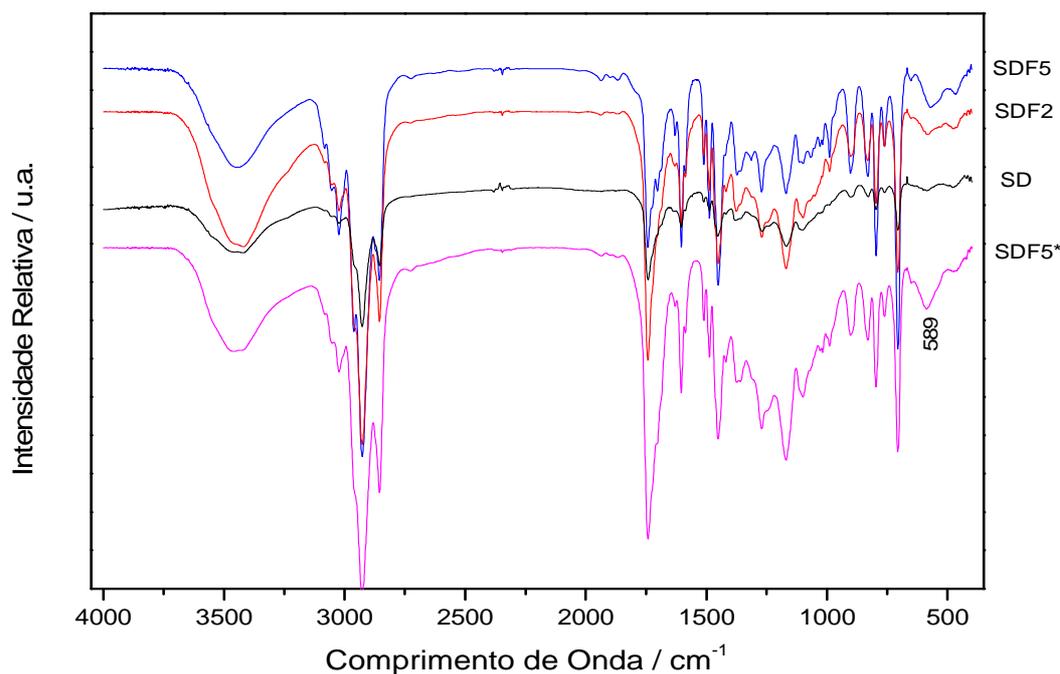


Figura 4.14 - Espectros de Infravermelho do copolímero e dos compósitos SDF2, SDF5 e SDF5*.

Tomando-se o compósito SDF5 como exemplo, tem-se na Figura 4.15 os espectros de infravermelho após cada etapa do tratamento térmico. As bandas

características dos grupos CH_2 e CH_3 (referentes às cadeias carbônicas do óleo de soja), da ligação éster e da própria ferrita, podem ser bem vistas nos espectros de SDF5 e SDF5_250, mas nos carvões (SDF5_900 e SDF5_900A), essas bandas praticamente desaparecem.

Ainda na Figura 4.15, observa-se a diminuição da banda em 3500 cm^{-1} , referente aos estiramentos de OH, presentes nas superfícies dos produtos carbonizados e ativados. Este evento pode ser explicado pelo fato de que, depois da carbonização, toda a hidroxila, quando presente no meio, passa a estar nas bordas das camadas gráficas. Além disso, observa-se também a redução da intensidade das bandas de estiramento de CH - 2950 cm^{-1} a 2850 cm^{-1} -, evidenciando a pirólise da matriz polimérica (OTTO, 2010).

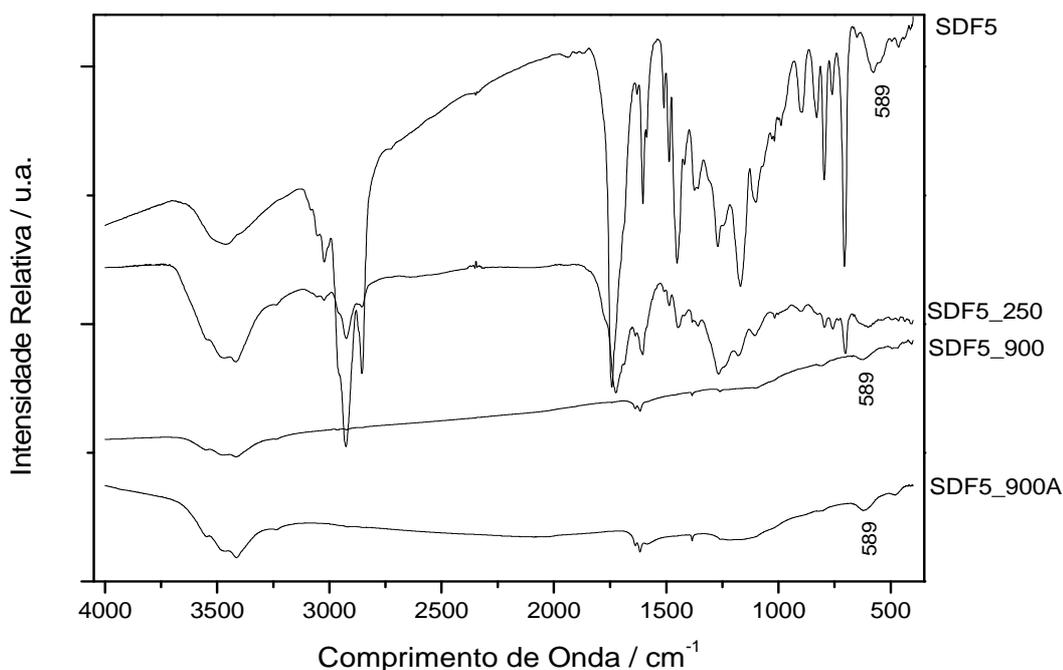


Figura 4.15 - Espectros de infravermelho do compósito SDF5 e dos respectivos produtos após as etapas do tratamento térmico.

As demais reduções das bandas anteriormente observadas, também evidenciam a carbonização do material. A banda referente à ligação Fe-O (em 589 cm^{-1}), aparece pouco intensa apesar da redução da quantidade de material orgânico após os processos de carbonização e ativação. As maiores evidências da presença do óxido de ferro nos carvões ativados são os difratogramas de raios X já

apresentados. A dificuldade em observar melhor os espectros de infravermelho das amostras ativadas, deve-se à baixa transmitância das mesmas, uma vez que, devido à carbonização, adquiriram coloração preta.

Dessa forma, como os espectros das amostras carbonizadas e ativadas não foram bem característicos, fez-se a análise de infravermelho por reflectância (DRIFTS) na amostra final, ou seja, no carvão ativado (Figura 4.16).

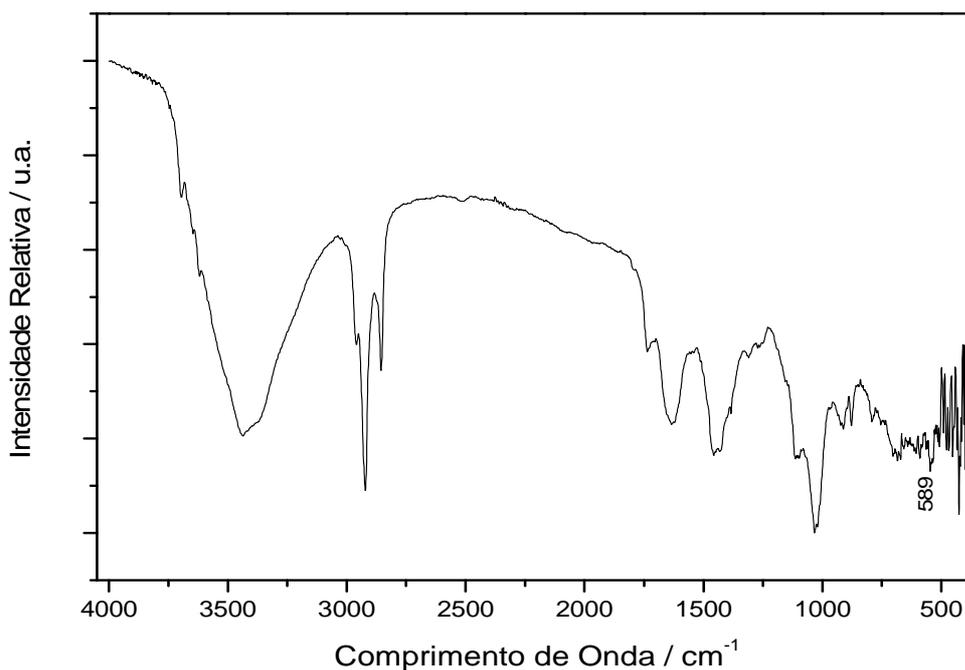


Figura 4.16 - Espectro de infravermelho da amostra SDF5_900A por reflectância.

A Figura 4.16 observa-se as bandas obtidas pela análise de DRIFTS a:

- 3500 cm^{-1} , presença de água na superfície da amostra;
- 2950 e 2850 cm^{-1} , característicos das ligações CH_2 e CH_3 (próprios da cadeia carbônica do óleo de soja);
- 1711 cm^{-1} , deformação axial de $\text{C}=\text{O}$;
- 1413 cm^{-1} deformação axial simétrica e assimétrica do ânion carboxilato (CO-O^-) ligado na superfície dos carvões;
- 1280 e 1100 cm^{-1} , referentes à ligação éster;

- 589 cm^{-1} , estiramentos da ligação de $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$.

É importante dizer que todas as amostras (SD, SDF2 e SDF5*) foram analisadas conforme o compósito SDF5. Porém, como todas apresentaram praticamente o mesmo comportamento, apresentou-se aqui apenas os espectros de infravermelho da amostra SDF5.

4.3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

Para testar a resistência térmica dos materiais sintetizados foram realizadas análises termogravimétricas em atmosfera de nitrogênio. Através das curvas termogravimétricas foi possível obter informações sobre a estabilidade térmica do copolímero e dos compósitos (Figura 4.17).

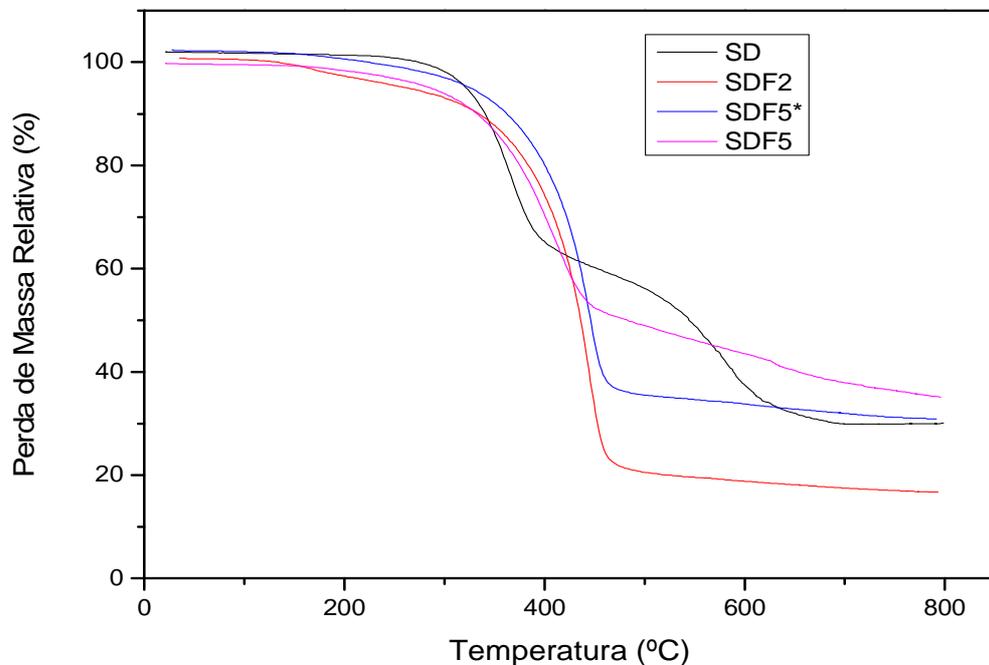


Figura 4.17 - Curvas TG dos copolímeros com diferentes teores de gel de ferrita.

A decomposição térmica do copolímero SD inicia-se na faixa de 300 °C e em 350 °C para os compósitos SDF2, SDF5 e SDF5*. As perdas de massa observadas estão relacionadas à quebra de ligações da matriz polimérica (STY-DVB) e também das ligações originadas pela polimerização do óleo de soja.

De forma geral, observa-se a perda de massa com a degradação do material polimérico e a permanência de um resíduo acima de 20 %, o que indica a presença de material carbonizado e/ou ferrita remanescentes. Para o copolímero sintetizado segundo metodologia proposta por OTTO, 2010, onde os diluentes utilizados são voláteis, o resíduo mássico no final da análise de TG é aproximadamente zero (OTTO, 2010). Além disso, a presença de óleo reduziu a velocidade de decomposição térmica de forma que a 400 °C o copolímero e os compósitos apresentaram perda menores que 35 % enquanto que com diluentes convencionais a perda de massa chega a 70 % na mesma temperatura. Essas diferenças indicam a reatividade do óleo de soja, que atua como monômero devido à presença de ligações duplas, alterando, assim, as propriedades químicas e térmicas dos copolímeros e dos compósitos.

Na amostra SD observa-se a presença de três etapas de decomposição: a primeira entre 300 e 400 °C, que está relacionada à decomposição de cadeias de copolímero STY-DVB, a segunda entre 400 e 500 °C, que corresponde à quebra de ligações cruzadas e a terceira entre 500 e 600 °C correspondente às cadeias contendo do óleo de soja. O resíduo final é de aproximadamente 30 % que deve corresponder ao material carbonizado. O compósito SDF2 foi o que apresentou maior perda mássica (80%). Observa-se que a presença de ferrita de cobalto pode ter acelerado a decomposição dessa matriz polimérica.

Já os compósitos SDF5 e SDF5* apresentaram menores perdas mássicas e, conseqüentemente, maiores teores de resíduos apesar de terem maiores proporções de ferrita de cobalto. Esse fato pode estar relacionado à não purificação da matriz após sua obtenção com a presença de maiores quantidades de óleo de soja que pode ter polimerizado durante o aquecimento e aumentado a quantidade de resíduo. A presença de óleo de soja reduziu o efeito catalisador da ferrita na decomposição dos materiais poliméricos.

A Figura 4.18 mostra os carvões da amostra SDF5 após cada etapa do tratamento térmico. Observa-se que somente após as etapas de carbonização e ativação os materiais mantiveram-se termicamente estáveis até a temperatura de

800 °C, evidenciando que esses tratamentos aumentam a resistência das matrizes. As demais amostras (SD, SDF2 e SDF5*) apresentaram curvas termogravimétricas semelhantes após os tratamentos térmicos, por isso foram apresentados aqui somente os resultados do compósito SDF5.

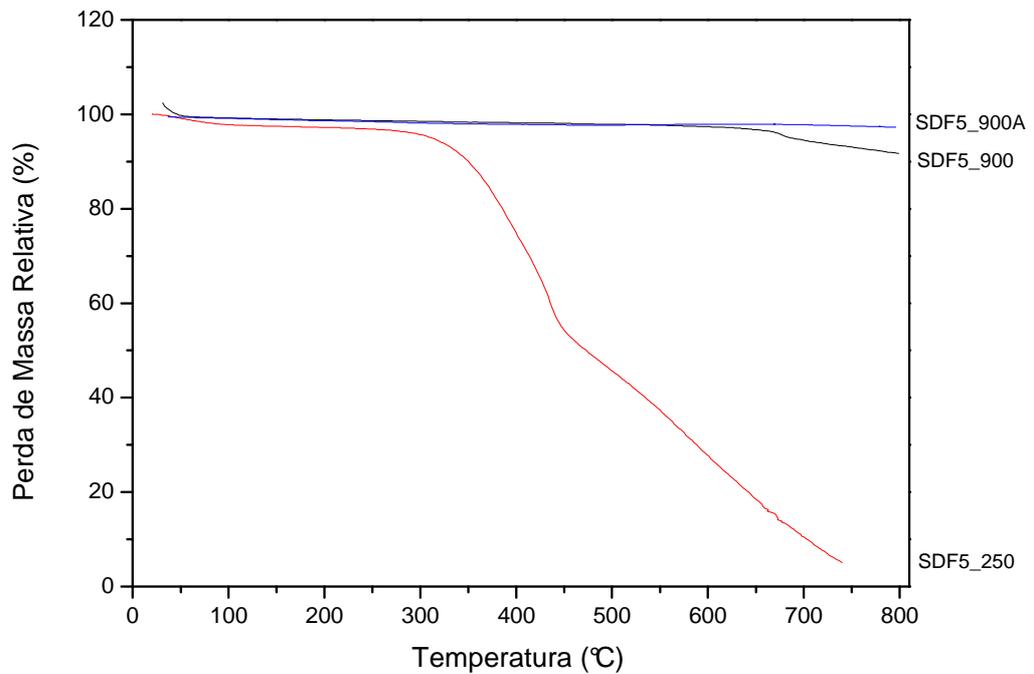


Figura 4.18 - Curvas TG dos carvões da amostra SDF5.

4.3.5 ANÁLISE QUÍMICA

Em geral, o aumento da quantidade de gel de ferrita produziu compósitos e carvões ativados com maiores teores de ferro e cobalto. Os compósitos antes do tratamento térmico apresentaram teores de ferro e de cobalto semelhantes ao esperado para ferrita de cobalto sintetizada (33% de Co e 66% de Fe). Os compósitos SDF5 e SDF5* apresentaram menores percentuais de cobalto provavelmente devido aos processos de redução e volatilização que podem ocorrer durante a carbonização e ativação. Os teores de metais do compósito e dos carvões SDF5* foram menores que do compósito SDF5 e dos seus respectivos

carvões, embora as quantidades de gel de ferrita utilizadas na síntese foram iguais. Com o aumento do teor de hidroxietilcelulose para o compósito SDF5*, as superfícies das pérolas apresentaram maiores quantidades de polímero hidrofílico adsorvido, o que pode ter facilitado a retenção de óleo de soja tanto no copolímero como no carvão ativado correspondente. Assim, o aumento da massa orgânica resulta em um menor teor de metais. As matrizes SDF2 a SDF2_900A, por sua vez, apresentaram teores metálicos semelhantes aos teores das matrizes SDF5* e SDF5*_900A, embora as quantidades de gel fossem diferentes. Isto também pode ser explicado pela retenção de óleo de soja nos poros SDF5* e SDF5*_900A devido a maior quantidade de hidroxietilcelulose na superfície das pérolas. Além disso, o compósito SDF2 foi purificado antes da carbonização o que levou à retirada do óleo retido nos poros.

A tabela 3 mostra os teores de ferro e cobalto dos compósitos ferrita de cobalto/copolímero STY-DVB e dos compósitos ferrita de cobalto/carvão ativado.

Tabela 3: Teores de Ferro e Cobalto dos compósitos ferrita e seus respectivos produtos após as etapas do tratamento térmico

AMOSTRA	[Fe]/(mmolg ⁻¹)	% Fe	[Co]/(mmolg ⁻¹)	% Co
SDF2	4,17	68	1,47	32
SDF2_250	5,23	71	1,60	29
SDF2_900	7,72	72	2,27	28
SDF2_900A	8,76	71	2,67	29
SDF5	7,46	72	2,14	28
SDF5_250	8,17	72	2,38	28
SDF5_900	13,44	73	3,74	27
SDF5_900A	30,93	76	7,07	24
SDF5*	7,05	72	2,00	28
SDF5*_250	7,81	74	2,07	26
SDF5*_900	15,18	80	2,79	20
SDF5*_900A	18,97	78	3,98	22

([Fe]= Concentração de Ferro no compósito, % Fe = percentual de ferro em relação ao total de metal no compósito, [Co]= Concentração de Cobalto no compósito, % Co = percentual de cobalto em relação ao total de metal no compósito)

4.3.6 PROPRIEDADES TEXTURAIS

Todos as amostras (copolímero SD e compósitos SDF2, SDF5 e SDF5*), bem como seus respectivos carvões tiveram suas propriedades texturais avaliadas para adsorção física de nitrogênio. Entretanto, a fim de comparação, apresenta-se abaixo os resultados das amostras antes dos tratamentos térmicos e dos respectivos carvões ativados.

Na Figura 4.19 tem-se a isoterma de sorção para o copolímero e para os compósitos antes do tratamento térmico. Todas as isotermas foram identificadas como do tipo V, típicas de materiais macroporosos e mesoporosos, em que acontece a adsorção de multicamadas (OTTO, 2010). Estas têm a característica de exibirem uma proeminente região onde a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente. O preenchimento completo dos mesoporos ocorre em pressão relativa $P/P_0 = 1$. O fenômeno da histerese – fato que acontece entre 0,8 e 1,0 P/P_0 - significa que ocorre condensação capilar nos poros. De acordo com a classificação da IUPAC, a histerese da Figura 4.20 se enquadra no tipo H1. Este representa um adsorvente com distribuição de poros cilíndricos relativamente uniforme.

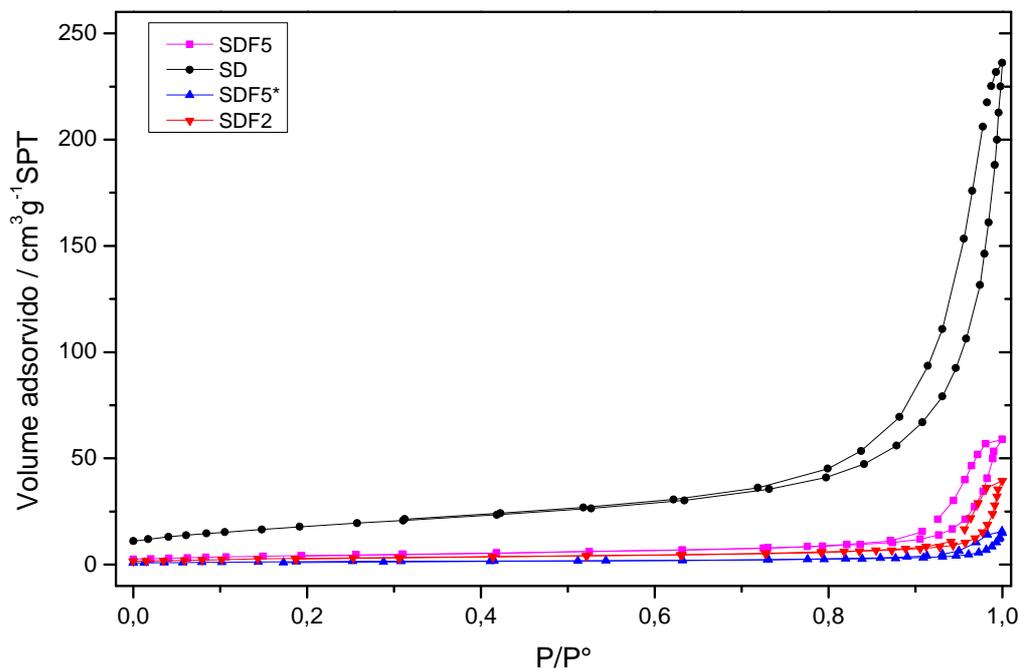


Figura 4.19 - Isotermas de sorção – copolímero SD e compósitos SDF2, SDF5 e SDF5*.

As diferenças observadas entre as isotermas obtidas devem-se às diferenças nas composições de cada amostra sintetizada. O copolímero SD apresenta maior volume adsorvido, sendo seguido pelo compósito SDF5, que apresentava maior quantidade de ferrita de cobalto. Em seguida, tem-se o compósito SDF2 e, por último, SDF5*. Essas diferenças podem ser explicadas pela presença do gel de ferrita que em geral diminui a porosidade dos compósitos, bem como, pelo fato dos compósitos SDF5 e SDF5* não terem sido lavados e continuam com resíduos de monômeros e óleo de soja preenchendo os poros. O compósito SDF5* apresentou menor adsorção total de nitrogênio devido à camada de polímero hidrofílico na superfície das pérolas impedir a vaporização de monômeros e óleo de soja nos poros do material.

A Figura 4.20 mostra as isotermas de sorção dos carvões após a ativação. Observa-se que as matrizes que contêm ferrita de cobalto em sua composição – SDF2_900A, SDF5_900A e SDF5*_900A – apresentaram menor adsorção total de nitrogênio que a matriz isenta de ferrita de cobalto, SD_900A. Essa diferença pode ser explicada devido à própria presença das nanopartículas de óxido que ocupam parcialmente o volume dos poros existentes.

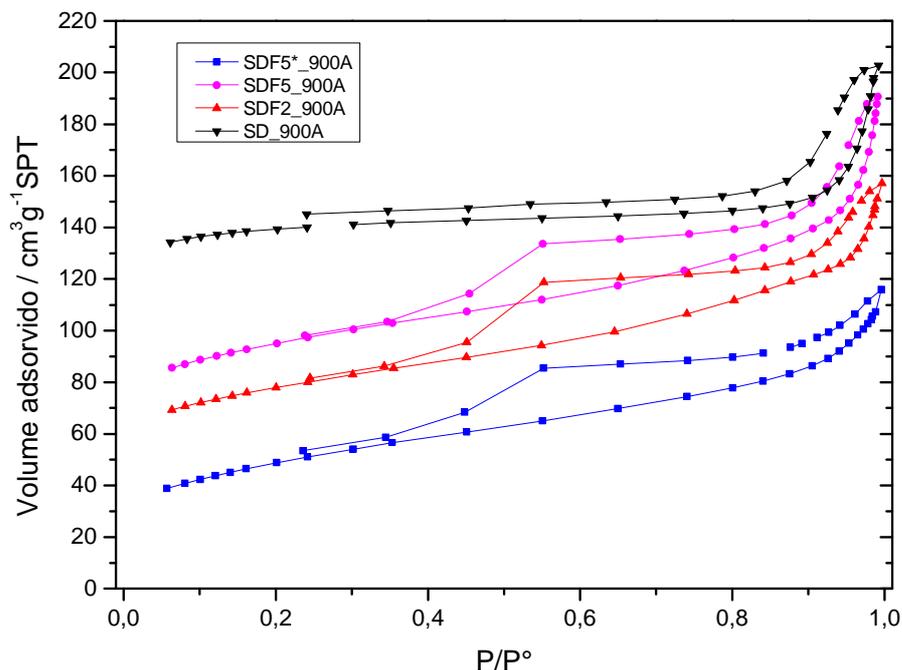


Figura 4.20 - Isotermas de Sorção dos carvões ativados.

Comparando-se as Figuras 4.19 e 4.20, nota-se que houve um considerável aumento nas quantidades de gás adsorvido das amostras carbonizadas em comparação com as amostras originais. Dessa forma, comprova-se que a carbonização das matrizes poliméricas melhora não somente a estabilidade térmica, mas também as propriedades porosas dos suportes catalíticos.

Na Figura 4.21, tem-se a distribuição de tamanho de poros do copolímero e dos compósitos obtida pelo método BJH. Nota-se uma maior quantidade de mesoporos – faixa de diâmetro de poros que vai de 10 a 60 nm e uma pequena porção de macroporos (>500 Å ou 50 nm). Segundo classificação da IUPAC, microporos compõe-se de poros com diâmetro que não excedem 2nm; mesoporos, entre 2 e 50nm; e macroporos, maior que 50nm. Claramente, o copolímero SD apresenta maior quantidade de meso e macroporos que os copolímeros contendo ferrita de cobalto pelas mesmas razões já explicadas para as isotermas de adsorção e desorção.

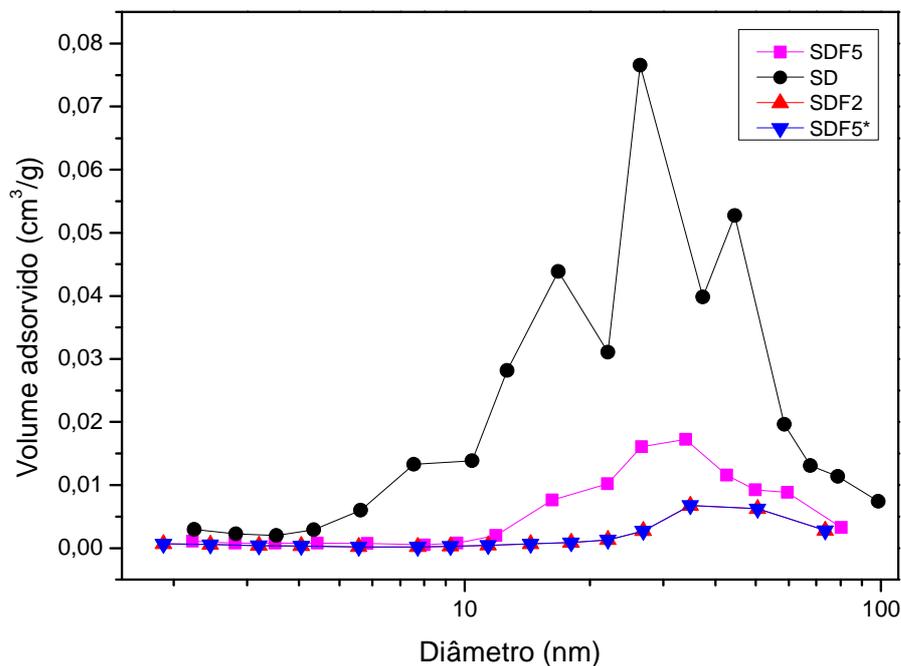


Figura 4.21 - Distribuição de tamanhos de poros – copolímero SD e compostos SDF2, SDF5 e SDF5*.

Após a ativação das matrizes (Figura 4.22), pôde-se observar a intensa presença de mesoporos menores que 10 nm para os carvões contendo ferrita de cobalto. O carvão ativado SD_900A, apresentou redução dos mesoporos quando comparado com o copolímero original. O aumento da porosidade da amostra sem ferrita se deve a produção de microporos que não são observados nas curvas de distribuição de tamanho obtidas pelo método BJH.

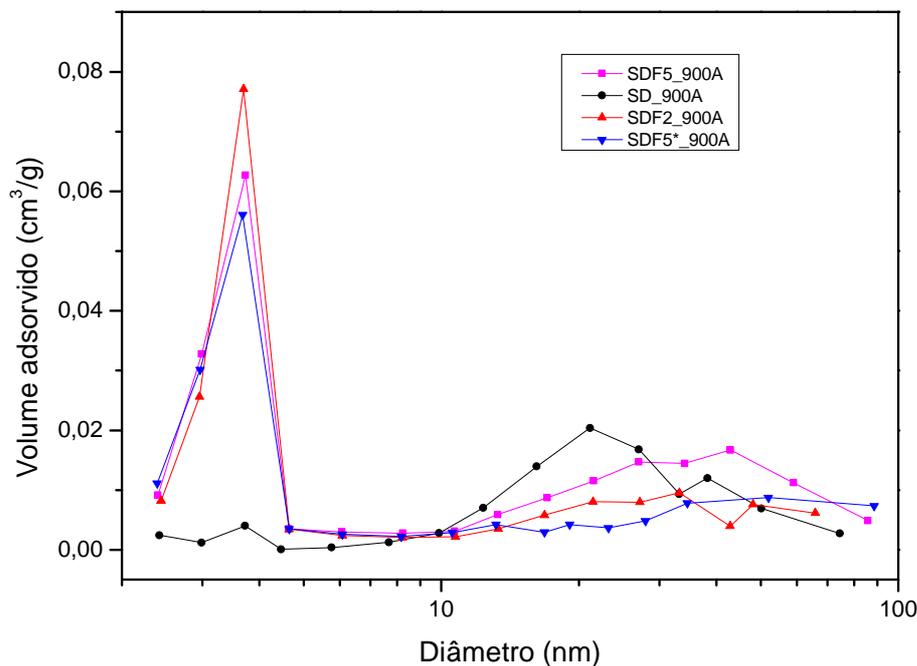


Figura 4.22 - Distribuição de volume de poros dos carvões ativados: copolímero SD_900A e compósitos SDF2_900A, SDF5_900A e SDF5*_900A.

Os dados de área superficial e volume de poros do copolímero e dos compósitos e dos respectivos carvões ativados são demonstrados na tabela 4.

Pode-se observar que a S_{BET} dos compósitos são baixas quando comparadas com o copolímero SD. Essa diminuição pode ser atribuída ao preenchimento dos poros da resina com os óxidos metálicos. Observa-se que para todos os carvões houve aumento da área superficial (S_{BET}) e do volume de poro (V_P) em relação aos respectivos materiais de partida. Estes aumentos podem ser atribuídos à produção de mesoporos, devido ao aumento do volume de poros, e da produção de microporos, devido ao aumento da área de microporos. Por outro lado, para o carvão sem ferrita ocorre basicamente apenas uma produção de microporos com a redução da quantidade de meso e macroporos. Entretanto, o aumento da área de microporos pode ser observada comparando o compósito (ou copolímero) de partida com seu respectivo carvão.

Tabela 4: Características morfológicas do copolímero SD, dos compósitos SDF2, SDF5 e SDF5* e de seus respectivos produtos após cada etapa do tratamento térmico.

Amostra	$S_{BET}/(m^2g^{-1})$	$S_{mic}/(m^2g^{-1})$	$V_p/(cm^3g^{-1})$	$D_m/(nm)$
SD	65	-	0,37	21
SD_250	44	-	0,24	23
SD_900	226	-	0,09	16
SD_900A	467	397	0,10	16
SDF2	11	-	0,06	23
SDF2_250	9	-	0,03	19
SDF2_900	16	-	0,08	24
SDF2_900A	334	202	0,18	5
SDF5	16	-	0,09	23
SDF5_250	12	-	0,08	33
SDF5_900	334	-	0,17	5
SDF5_900A	325	181	0,20	6
SDF5*	6	-	0,02	18
SDF5*_250	4	-	0,02	24
SDF5*_900	315	-	0,10	4
SDF5*_900A	206	62	0,15	5

S_{BET} : Área Superficial; S_{mic} : área superficial de microporos; V_p : Volume dos poros; D_m : Diâmetro médio dos poros.

Houve a geração de áreas de microporos quando o copolímero ou compósito foi convertido em carvões ativados. Entretanto, esse aumento da área de microporos não ocorria para os materiais intermediários.

O aumento das áreas de microporos bem como das áreas superficiais indica que houve saída de gases produzidos pelas reações de desidratação, aromatização e despolimerização, o que produziu a canalização na estrutura do material com a consequente formação de poros (FERRARI e REZENDE, 1998). Esses eventos também explicam o aumento da área de microporos. Além disso, o aumento da área superficial também pode ser explicado pela decorrência de reações de oxidação da matriz do carvão e da retirada dos resíduos de carbonização promovida pelo vapor d'água.

Através da análise de área superficial e volume de poros, observa-se que os carvões ativados apresentam maiores áreas superficiais do que os copolímeros originais. Os volumes de poros também aumentam para os carvões dos compósitos, mas diminui para o carvão do copolímero. Para todos carvões os diâmetros médios diminuem. Isso acontece pois a técnica de BJH é específica para mesoporos e através da Figura 4.22 e da tabela 4 pode-se observar que houve um aumento considerável de microporos nos carvões estudados.

A redução do diâmetro médio pode ser explicada pelo fato de a metodologia utilizada (BJH) ser voltada apenas à análise de mesoporos e não de microporos. O aumento da área de microporos pode ser explicado pela diminuição dos mesoporos em virtude do surgimento desses poros menores no processo de carbonização e ativação. É interessante observar que nos materiais contendo ferrita de cobalto, a redução dos diâmetros médios dos mesoporos foi mais intensa que no copolímero e no seu respectivo carvão. Essa diferença pode ser explicada pelo fato de a simples presença de óxido de ferro favorecer a oxidação do carvão (OLIVEIRA e RANGEL, 2002).

Os elevados valores de área superficial dos carvões ativados indicam o potencial desses materiais para aplicação como catalisadores em reações industriais.

4.3.7 ANÁLISE MEV

A Figura 4.23 mostra as imagens do copolímero SD, dos compostos SDF2, SDF5 e SDF5* e dos seus respectivos carvões:

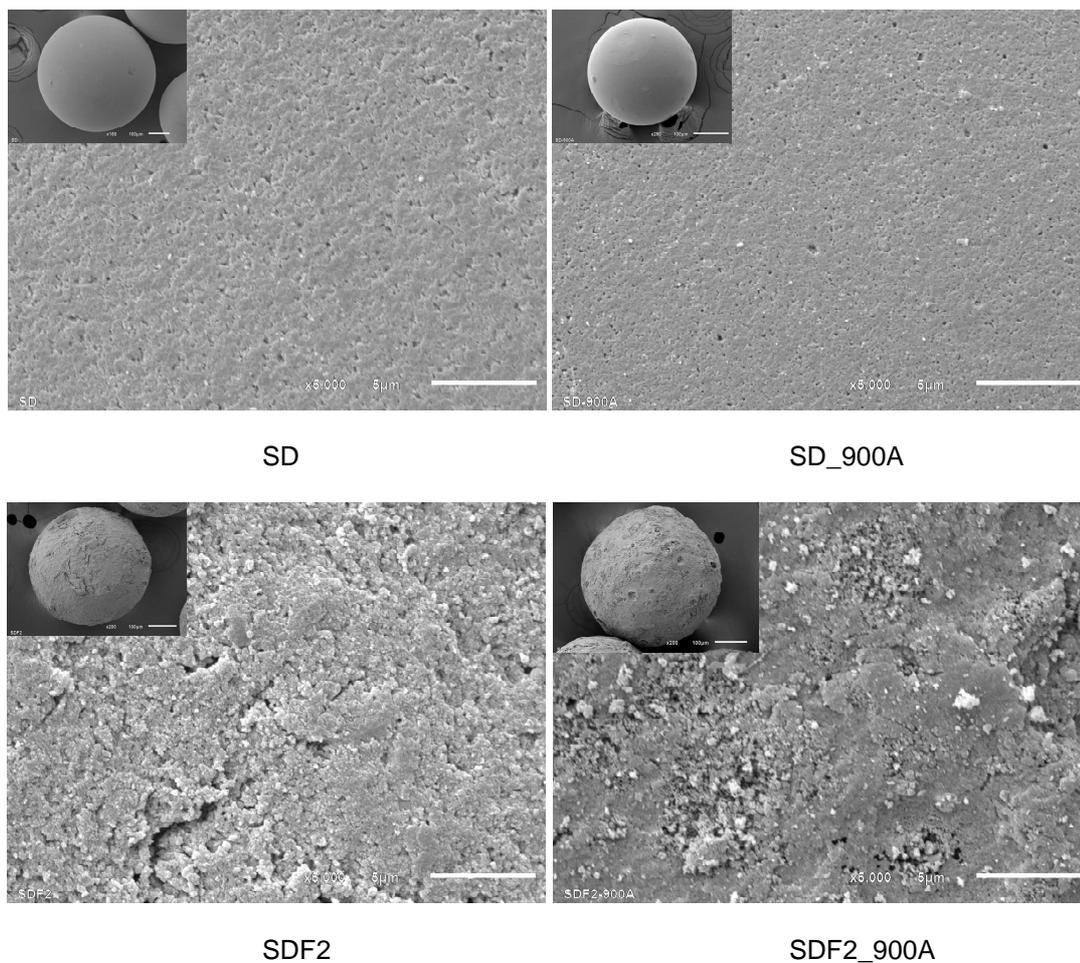


Figura 4.23 - Imagens do copolímero SD, do composto SDF2 e dos seus respectivos carvões. Tem-se a imagem da superfície externa aumentada em 5000 vezes e, no canto superior esquerdo, a imagem do material sintetizado e dos carvões ativados.

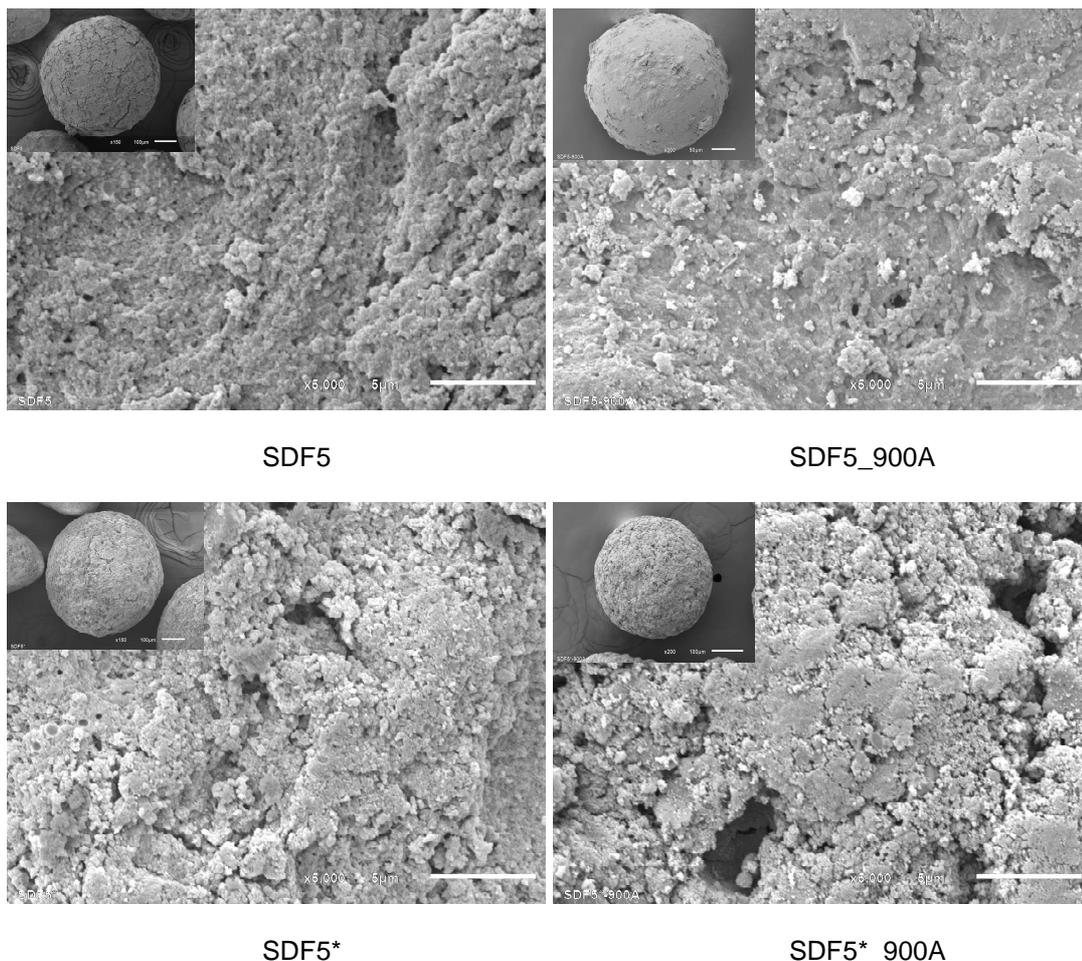


Figura 4.24 - Imagens dos compostos SDF5 e SDF5* e dos seus respectivos carvões. Tem-se a imagem da superfície externa aumentada em 5000 vezes e, no canto superior esquerdo, a imagem do material sintetizado e dos carvões ativados.

Através dessas imagens, observa-se claramente as diferenças entre o copolímero e os compostos e entre seus respectivos carvões.

Aparentemente, o carvão SD_900A não se diferenciou muito do seu precursor, SD. Entretanto, suas diferenças puderam ser observadas através das análises de volume de poro e área superficial (tabela 4). Quando se compara esse copolímero com os demais compostos, observa-se uma grande diferença na aparência das esferas, assim como na superfície externa de cada um. As esferas dos compostos e dos seus carvões apresentam uma superfície mais rugosa, enquanto que o copolímero e seu carvão apresentaram uma superfície mais lisa.

Quando a observação é feita somente entre os compostos, as imagens das esferas são semelhantes. Entretanto, aumentando-se 5000 vezes a escala,

observa-se que a superfície dos compósitos SDF5 e SDF5* apresentam espécies de aglomerados, enquanto que a superfície do compósito SDF2, apresenta-se mais compacta, com menos poros e menos ranhuras. Essa diferença pode ser atribuída ao fato de os compósitos SDF5 e SDF5* não terem sido purificados anteriormente às etapas do tratamento térmico.

Além disso, pode-se observar espécie de bolhas e/ou crateras nas esferas das amostras SD_900A, SDF2_900A e SDF5_900A. Essa particularidade é atribuída justamente ao tratamento térmico, onde, devido às altas temperaturas, os gases que saíram desses materiais favoreceram essas formações. O carvão SDF5*_900A, por sua vez, não apresentou essas bolhas. Isso, provavelmente, devido à presença do excesso de hidroxietilcelulose, uma vez que essa é a única diferença entre os compósitos SDF5* e SDF5.

4.3.8 ATIVIDADE CATALÍTICA

A fim de testar a capacidade catalítica dos materiais sintetizados, utilizou-se a reação de desidrogenação do etilbenzeno, com obtenção do estireno.

Na tabela 5 encontram-se os valores de conversão e seletividade do catalisador comercial, dos carvões obtidos após o tratamento térmico (SD_900A, SDF2_900A, SDF5_900A e SDF5*_900A) após 6 horas de reação, com vapor d'água. Todos os catalisadores mostraram-se ativos à reação de DCE.

Tabela 5: Taxas de conversão e seletividade do catalisador comercial, dos carvões originados do copolímero SD e dos compósitos SDF2, SDF5 e SDF5*, após 6 horas de reação com vapor d'água.

Amostra	Conversão / %	Seletividade / %
Comercial	16	95
SD_900A	32	97
SDF2_900A	15	84
SDF5_900A	17	94
SDF5*_900A	21	95

A conversão do catalisador comercial estabeleceu-se, após 6 horas de reação, em 16 % e a seletividade em 95 %. Observa-se que os catalisadores SDF2_900A e SDF5_900A apresentaram valores de conversão semelhantes aos do comercial. O catalisador SD_900A apresentou uma maior taxa de conversão, seguido pelo catalisador SDF5*_900A. Quanto à seletividade, exceto o catalisador SDF2_900A, todos os demais apresentaram valores semelhantes, próximos a 95%. Maiores taxas de conversão seguidas por maiores taxas de seletividade indicam que o etilbenzeno consumido na reação foi mais convertido em estireno que em sub-produtos (BRAGA *et al*, 2009).

Na Figura 4.24 tem-se o acompanhamento realizado nas taxas de conversão da reação a cada meia hora para os catalisadores sintetizados, sempre comparados com o catalisador comercial.

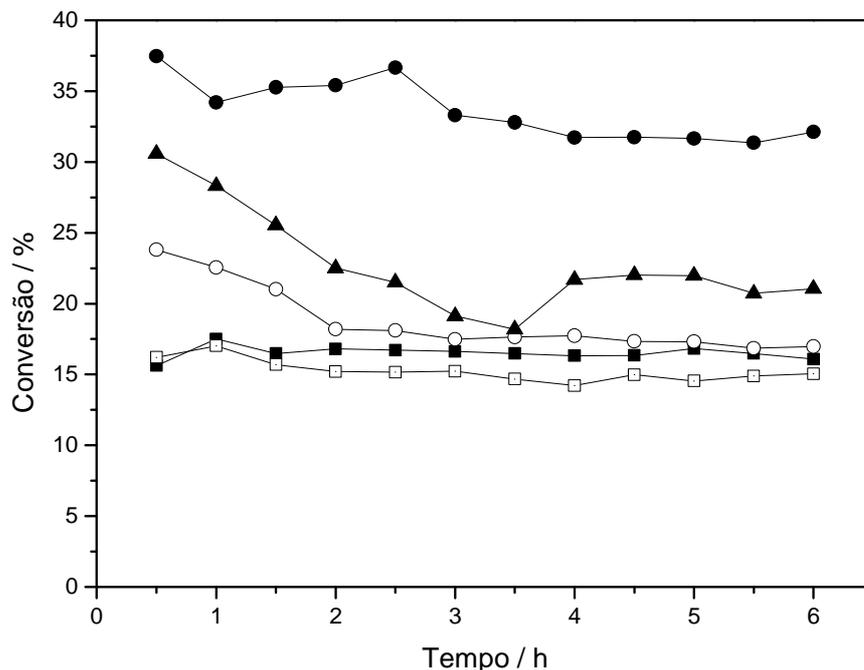


Figura 4.25 - Evolução da taxa de conversão para os catalisadores sintetizados: SD_900A (●), SDF2_900A (□), SDF5_900A (○), SDF5*_900A (▲) e Comercial (■).

Observa-se, na Figura 4.24, que o catalisador SDF5*_900A apresentou grande variação, ou seja, uma menor estabilidade durante a reação de conversão do etilbenzeno. Essa difícil estabilização pode estar relacionada à ocupação dos sítios ativos do catalisador por estruturas estáveis e que impossibilitaram a continuação da conversão do etilbenzeno. A menor conversão do catalisador comercial está relacionada ao fato de ele ser um catalisador mássico, enquanto que os demais observados na Figura 4.24 são catalisadores suportados, comprovando, assim, que o carvão garante uma maior estabilidade ao catalisador.

Além dos valores de seletividade dos catalisadores na tabela 5, a Figura 4.25 apresenta o acompanhamento realizado nas taxas de seletividade à estireno da reação a cada meia hora para os catalisadores produzidos, sempre comparados ao catalisador comercial.

A partir da Figura 4.25 observa-se uma grande variação durante as etapas do teste catalítico, principalmente dos catalisadores comercial e SDF2_900A. Essas variações podem estar relacionadas à obtenção de sub-produtos durante o teste. A obtenção desses sub-produtos tornam o material desinteressante, a ponto de vista

industrial, uma vez que seria necessário uma nova etapa de separação desses subprodutos. Dessa forma, observa-se que o catalisador SD_900A apresentou um comportamento constante e até superior ao do catalisador comercial, o catalisador SDF5*_900A.

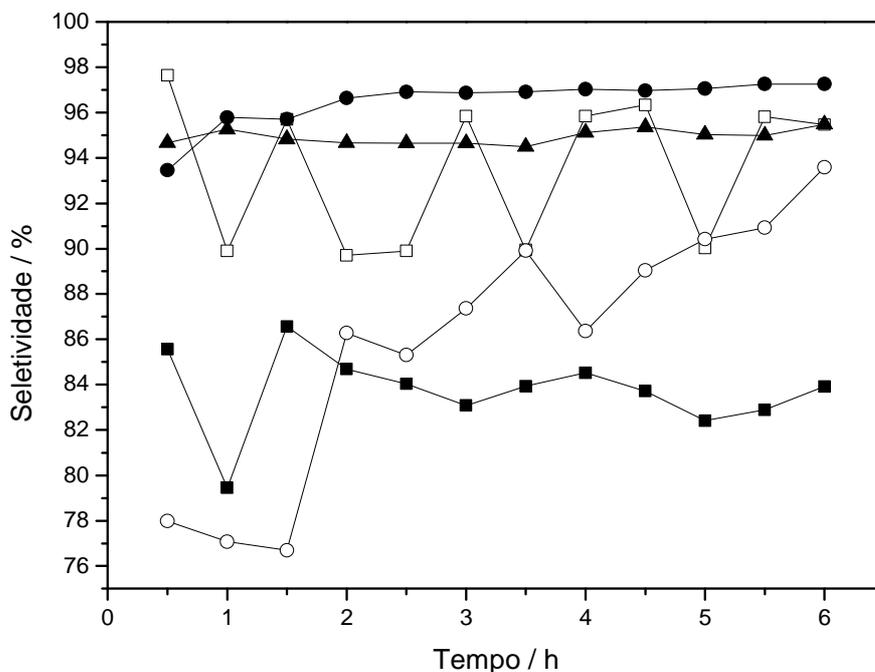


Figura 4.26 - Evolução da taxa de seletividade à estireno para os catalisadores analisados: SD_900A (●), SDF2_900A (■), SDF5_900A (○), SDF5*_900A (▲) e Comercial (□).

Observa-se que os comportamentos dos catalisadores são comuns tanto à conversão quanto à seletividade, ou seja, enquanto que o catalisador SD_900A é mais ativo e seletivo, o catalisador SDF2_900A é o menos ativo e menos seletivo.

O fato de o catalisador SD apresentar maior conversão e seletividade pode estar relacionado à capacidade que o óleo de soja tem de fornecer sítios ácidos ao catalisador, ou seja, uma vez que o copolímero de origem (SD) era formado apenas por Sty-DVB e óleo de soja, após as etapas do tratamento térmico, as hidroxilas do óleo de soja mostraram-se ativas. Além disso, a alta área superficial específica do catalisador SD_900A favorece uma maior atividade catalítica. Os catalisadores contendo ferrita de cobalto apresentam diferenças quanto à conversão e à capacidade de serem seletivos. Nota-se que o catalisador SDF2_900A apresentou menor conversão e menor seletividade, provavelmente devido à menor quantidade de ferrita de cobalto em sua estrutura. Além disso, é importante ressaltar que seu

precursor (SDF2) foi purificado antes do tratamento térmico, o que favoreceu a retirada de resíduos de óleo de soja. As maiores conversões dos catalisadores SDF5_900A e SDF5*_900A, portanto, podem estar relacionadas às maiores quantidades de ferro e cobalto na composição dos mesmos. Entretanto, as diferentes conversões entre esses dois últimos catalisadores pode ser explicada também pelo maior teor de metal nos poros do catalisador SDF5*_900A devido ao excesso de HEC que pode ter impedido a lixiviação dos mesmos. Em acréscimo tem-se o fato de o catalisador SDF5_900A ter perdido mais massa orgânica durante as etapas do tratamento térmico. Além disso, esses mesmos motivos explicam as diferentes taxas de seletividade entre esses dois catalisadores, ou seja, o excesso de HEC pode ter favorecido a estabilização do SDF5*_900A quanto à capacidade de converter em estireno 95% do etilbenzeno que reage.

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

À partir da análise dos resultados experimentais deste trabalho podemos concluir que:

1. Nanocompósitos de ferrita de cobalto foram sintetizados de maneira rápida e eficiente, sendo a cobertura das nanopartículas com ácido oleico de grande necessidade para sua dispersão na matriz polimérica durante a reação de polimerização;
2. Foi possível ajustar a metodologia e obter as matrizes poliméricas desejadas;
3. O óleo de soja atua como um ótimo diluente e como monômero, comprovando, assim, que as duplas ligações presentes em sua estrutura favorecem as reações poliméricas, produzindo estruturas resistentes e grande quantidade de resíduos carbonizados;
4. Foram obtidos carvões com alta área superficial específica, alta resistência termomecânica e alta atividade catalítica;
5. O aumento de hidroxietilcelulose favoreceu a menor formação de poros no material não purificado;
6. Nos copolímeros com ferrita de cobalto observou-se que a presença de resíduos de monômeros e de óleo de soja aumentaram o rendimento de carvão ativado. Além disso, a presença desses resíduos minimizaram o efeito catalítico da ferrita de cobalto na decomposição do carvão ativado e aumentou a massa orgânica desse material;

7. O catalisador que não continha ferro e cobalto mostrou-se mais ativo e mais seletivo que todos os catalisadores analisados, inclusive o catalisador comercial;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, S. S.; RABELO, D.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; MORAIS, P. C. Synthesis of magnetite nanoparticles in hydrophobic styrene-divinylbenzene copolymer templates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289, pp. 25-27. 2005.

BARBALHO, D. S. T.; Proposta: Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores mistos contendo cobalto e cobre. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2007

BARBOSA, M. N. M.; CARVALHO, M. F. A. C.; RANGEL, M. C. Ação promotora do berílio em catalisadores da síntese do estireno. *Química Nova*, Vol. 20, Nº 5, p. 463-468, 1997.

BRAGA, T.P.; PINHEIRO, N.A.; TEIXEIRA, C.V.; VALENTINI, A. Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂ using a catalyst synthesized by polymeric precursor method. *Applied catalysis A: General*, 366, p.193-200. 2009.

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Preparação e Caracterização de Carvão Ativado Produzido à Partir de resíduos de beneficiamento de café. *Química Nova*. Vol. 31. nº 5. São Paulo. 2008.

CORTOPASSI W. A. MONTEIRO, A.P.BRAZ A.S. A. SANTOS, E.H. ABREU, A.C.A.F. OLIVEIRA, F.A. CARVALHOSA, J.C. OLIVEIRA, L.R.M. OLIVEIRA,

F.M. OLIVEIRA, B.S.V. FIGUEIREDO, A. B. S.; Uso de nanopartículas de ferrita de cobalto para a remoção de óleo na superfície da água com turbilhonamento. *Revista Militar de Ciencia e Tecnologia*. Vol XXVIII. 1º Trimestre de 2011.

COUTINHO, F. M. B. *et al.*; Suportes poliméricos para catalisadores sulfônicos: síntese e caracterização. *Polímeros, São Carlos*, Vol. 14, nº 1, p. 31-37, 2004.

FARAJI, M.; YAMINI, Y.; REZAEI, M. Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. *Journal of the Iranian Chemical Society*, Vol 17. Nº,1 pp 1-37, 2010.

FERRARI, P. E.; REZENDE, M. C. Carbono Polimérico: Processamento e Aplicação. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Out/Dez, 1998, p. 22-30.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenakian, 1996, p.40.

GONÇALVES, M.; CASTRO, C. S.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido de Ferro Suportadas em Matriz Carbonácea: Remoção do Corante Orgânico Azul de Metileno em Água. *Química Nova*. Vol. 32. nº 7. São Paulo. 2009.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*. Vol. 29. Nº6. pp. 1226-1232. 2006.

HOLTZ, R.D.; OLIVEIRA, S.B.; FRAGA, M.A.; RANGEL, M.C. Synthesis and characterization of polymeric activated carbon-supported vanadium and magnesium catalysts for ethylbenzene dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 350, p. 79-85. 2008.

LAN, P.; LV, JIA. Study on synthesis and mechanism of melt polymerization of L-lactic acid. JFBI. Vol. 1. N° 1. 2008.

LI, B.; REN, Y.; FAN, Q.; FENG, A.; DONG, W. Preparation and characterization of spherical nickel-doped carbonaceous resin as hydrogenation catalysts I. Carbonization procedures. Carbon, 42, p. 2669, 2004.

LI, F.; LAROCK, R. C. In Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites; Boca Raton, 2005, p 727, 2005.

LIU, X.; GUAN, Y.; Liu, H.; Ma, Z.; Yang, Y.; Wu, X. Preparation and characterization of magnetic polymer nanospheres with high protein binding capacity. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 293, p. 111-118, 2005.

LOPEZ, D.; CENDOYA, I.; TORRES, F.; TEJADA, F.; MIJANGOS, C. Preparation and characterization of polystyrene-based magnetic nanocomposites thermal, mechanical and magnetic properties. Polymer Engineering and Science, Vol. 41, p. 1845-1852, 2001.

MACCURIE, R. A. Ferromagnetic Materials: Structure and Properties. Academic Press, p-1-22, 1994.

MACHADO, F, *et al.* Uma revisão sobre processos de polimerização em suspensão. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, n°2, p. 166-179, 2007.

MARINS, S.S. *Síntese de Ferrita de Manganês e Zinco por Moagem Quimicamente Assistida e Calcinação*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <teses.ufrj.br/COPPE_D/SandraDaSilvaMarins.pdf>. Acesso em: 25/05/2011;

MATOS, E. S.; Sintetização, caracterização e aplicação do ferro metálico nanoparticulado na redução de compostos organoclorados para a recuperação ambiental. Dissertação de Mestrado. INPE. São José dos Campos. 2010.

OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C. Desidrogenação do Etilbenzeno Sobre Compostos de Ferro e Alumínio, Química Nova, Vol. 26, Nº 2, p-170-176, 2002.

OTTO, C. R. N. Preparação, Caracterização e Avaliação de Óxidos de Ferro de Cobalto Suportados em Carvão Ativado Polimérico como Catalisador na Reação de Desidrogenação do Etilbenzeno. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de $FeCl_3$ como agente ativante. Química Nova, Vol. 31, Nº 6, p. 1296-1300, 2008.

RABELO, D.; COUTINHO, F. M. B. Porous structure formation and swelling properties of styrene-divinylbenzene copolymers. European Polymer Journal, v. 30, p. 675-682, 1994.

RABELO, D.; LIMA, e C. D.; TAVARES FILHO, N.; SOARES, F. Q.; FARIA, L. C.; PELEGRINI, F.; SILVA, O.; OLIVEIRA, A. C.; GARG, V.K.; MORAIS, P. C. Synthesis of magnese ferrite nanoparticles in macroporous styrene-divinylbenzene copolymer. Journal of Magnetism an Magnetic Materials, Holanda, v. 272-6, p. 1205-1206, 2004.

REZENDE, S. M.; SOARES, B. G.; COUTINHO, F. M. B.; REIS, S. C. M.;

REID, M. G.; LACHTER, E. R.; NASCIMENTO, R. S. V. Aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol 15, nº 3, p-186, 2005.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. *Iron Oxides in the Laboratory Preparation and Characterization*. 2ª Ed, WILEY-VCH, p. 5-65.

SHREVE, M. R.; BRINK, A. J. *Indústrias dos Processos Químicos*, Guanabara Koogan S.A., Vol. 1, p. 140, Rio de Janeiro, 1977.

SUAREZ, P. A.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, Vol. 30, Nº 3, p. 667-676, 2007.

VALVERDE, M.; ANDJELKOVIC, D.; KUNDU, P. P.; LAROCK, R. C. Conjugated low-saturation soybean oil thermosets: free-radical copolymerization with dicyclopentadiene and divinylbenzene. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 107. pp. 423-430. 2008.

WOLKE, S. I.; BUFFON, R. Química organometálica de superfície aplicada à preparação de catalisadores heterogêneos bem definidos. *Química Nova*, Vol. 25, Nº6, p. 985-994, 2002.