UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Preparação, caracterização e avaliação de óxidos de ferro e cobalto suportados em carvão ativado polimérico como catalisador na reação de desidrogenação do etilbenzeno

CARLOS RANGEL NEVES OTTO

GOIÂNIA
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Preparação, caracterização e avaliação de óxidos de ferro e cobalto suportados em carvão ativado polimérico como catalisador na reação de desidrogenação do etilbenzeno

CARLOS RANGEL NEVES OTTO

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

GOIÂNIA
2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação na (CIP)
GPT/BC/UFG

Otto, Carlos Rangel Neves.

O89p Preparação, caracterização e avaliação de óxidos de ferro e cobalto suportados em carvão ativado polimérico como catalisador na reação de desidrogenação do etilbenzeno [manuscrito] / Carlos Rangel Neves Otto. - 2010.

xv, 95 f. : il., figs, tabs.

Orientador: Prof. Dr. Denilson Rabelo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 2010.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras, abreviaturas, siglas, simbolos e tabelas.

1. Carvão ativado. 2. Catalisadores. 3. Etilbenzeno – desidrogenação. I. Título.

CDU: 546.72:66.094.25

Dedico este trabalho a todos, homens e mulheres que independentemente da profissão que desempenham acreditam que é possível que o mundo possa ser melhor e trabalham arduamente para que isso aconteça.

AGRADECIMENTOS

Agradeço

Aos meus pais, Avany e Carlos por serem exemplos de persistência e força e a minha irmã, Ana Luisa, por todo apoio, carinho, atenção e paciência durante todos estes anos em que sempre me ajudaram em minha formação acadêmica. A Também a Marina, companheira dos momentos finais na realização deste trabalho, e com a qual compartilho idéias, vida e muita felicidade. Provavelmente sem eles, muito pouco deste trabalho teria acontecido.

Ao Prof. Dr. Denilson Rabelo por tudo o que me ensinou e pelas incríveis oportunidades que se abriram quando comecei a trabalhar com o mesmo à quase quatro anos atrás.

Aos companheiros e companheiras de laboratório, tanto aqui na UFG quanto na UFBA: Danns, Sérgio e Valmir que me acompanharam desde o inicio, nas sínteses e testes catalíticos; Nayara e Thiago pelo companheirismo e o trabalho conjunto no período de Iniciação Científica; Hernane, Luclécia, Leonardo François, Robson pelos bons dias vividos no laboratório de química de superfície e polímeros; Ana Paula, Hebert e Márcia, companheiros de Goiânia e de Salvador; Rafael, que deu uma força muito grande na finalização desse trabalho, e tantos outros que tiveram uma contribuição direta para a concretização deste trabalho.

Aos amigos e as amigas, pela paciência e apoio por me ouvir e ajudar durante todos os momentos. Aqueles com que convivi e aprendi muito durante esse período, desde a Iniciação Cientifica até a finalização do mestrado.

A Profª. Drª. Agustina Rosa Echeverría e o Prof. Dr. Marlon Hebert Flora Barbosa Soares, professores do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, que me ajudaram a despertar para o universo da ciência, e que com toda certeza tem uma responsabilidade muito grande sobre a minha formação e a concretização deste trabalho.

A todos os outros professores do Instituto de Química, em especial o Prof.Dr. Aparecido Ribeiro de Souza pelas contribuições no exame de qualificação e na defesa dessa dissertação.

Aos técnicos administrativos e de laborátorio do IQ, de forma especial a Eliane, Cleime, Hélio, Eudécio, Wesson e Sandro, que sempre estiverem dispostos a contribuir com o que fosse necessário

E tantas outras pessoas que convivem comigo e que a cada dia me ensinam um pouco mais sobre a vida e o ser humano...

PALAVRAS DE PÓRTICO
(FERNANDO PESSOA)

NAVEGADORES ANTIGOS TINHAM UMA FRASE GLORIOSA:
NAVEGAR É PRECISO; VIVER NÃO É PRECISO.
QUERO PARA MIM O ESPÍRITO DESSA FRASE,
TRANSFORMADA A FORMA
PARA CASAR COM QUEM EU SOU:
VIVER NÃO É NECESSÁRIO;
O QUE É NECESSÁRIO É CRIAR.
NÃO CONTO GOZAR MINHA VIDA;
NEM EM GOZÁ-LA PENSO.
SÓ QUERO TORNÁ-LA GRANDE,
AINDA QUE PARA ISSO TENHA QUE SER
O MEU CORPO E A MINHA ALMA
A LENHA DESSE FOGO.
SÓ QUERO TORNÁ-LA DE TODA A HUMANIDADE;
AINDA QUE PARA ISSO TENHA DE A PERDER COMO MINHA.
CADA VEZ MAIS PENSO ASSIM.
CADA VEZ MAIS PONHO NA ESSÊNCIA ANÍMICA DO MEU SANGUE
O PROPÓSITO IMPESSOAL DE ENGRANDECER A PÁTRIA
E CONTRIBUIR PARA A EVOLUÇÃO DA HUMANIDADE.
É A FORMA EM QUE EM MIM TOMOU O MISTICISMO DA NOSSA RAÇA.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS..... iv

LISTA DE TABELAS ix

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS xi

LISTA DE SÍMBOLOS xii

RESUMO xiv

ABSTRACT xv

1.INTRODUÇÃO 01

2.FUNDAMENTOS TEÓRICOS 05

2.1 CARVÕES ATIVADOS: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES 06

2.2 OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE POLIMEROS..... 12

2.3 REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO ETILBENZENO..... 14

3 METODOLOGIA..... 18

3.1 REAGENTES E SOLVENTES..... 19

3.2 EQUIPAMENTOS..... 20

3.3 SÍNTESE DO COPOLÍMERO DE ESTIRENO E DIVINILBENZENO..... 20

3.3.1 Preparo da fase aquosa..... 21

3.3.2 Preparo da fase orgânica..... 22

3.3.3 Polimerização e purificação..... 22

3.4 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO COPOLÍMERO POR

SULFONAÇÃO..... 23
3.5 SÍNTESE DOS CATALISADORES SUPORTADOS..... 23
3.5.1 Rota I..... 24
3.5.1.1 Incorporação dos íons metálicos..... 24
3.5.1.2 Coprecipitação em meio alcalino..... 25
3.5.1.3 Tratamento térmico e carbonização..... 25
3.5.1.4 Ativação dos carvões..... 27
3.5.2 Rota II..... 27
3.5.2.1 Tratamentos térmicos, carbonização e ativação..... 27
3.5.2.2 Oxidação do carvão ativado com ácido nítrico..... 28
3.5.2.3 Incorporação dos íons metálicos..... 28
3.5.3.4 Coprecipitação em meio alcalino..... 29
3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS..... 29
3.6.1 Determinação da capacidade de troca iônica..... 29
3.6.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier..... 30
3.6.3 Caracterização morfológica das amostras obtidas..... 30
3.6.4 Caracterização da estrutura porosa..... 30
3.6.5 Análise por difração de raios X..... 31
3.6.6 Análise por espectroscopia Mössbauer..... 32
3.6.7 Determinação de cobalto e ferro por espectrometria de absorção atômica em chama..... 33
3.6.8 Avaliação do desempenho dos catalisadores..... 33

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 36
4.1CARACTERIZAÇÃO DO COPOLIMERO DE ESTIRENO E DIVILBENZENO E DO COPOLÍMERO SULFONADO..... 37
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS..... 43
4.2.1 Caracterização dos materiais obtidos pela Rota I..... 43
4.2.1.1 Determinação de ferro e cobalto por

espectroscopia de absorção atômica..... 44
4.2.1.2 Caracterização por difração de raios X 47
4.2.1.3 Caracterização por espectroscopia Mössbauer..... 55
4.2.1.4 Determinação da porosidade e da área superficial específica..... 60
4.2.2 Caracterização dos materiais obtidos pela Rota II..... 67
4.2.2.1 Determinação de ferro e cobalto por espectros espectroscopia de absorção atômica..... 68
4.2.2.2 Caracterização por difração de raios X..... 68
4.2.2.3 Determinação da porosidade e da área superficial específica..... 72
4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS MATERIAIS..... 78

5. CONCLUSÕES..... 84

6. PERSPECTIVAS..... 86

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁGICAS..... 88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Equação da reação de Desidrogenação Catalítica do Etilbenzeno (DCE).....02

Figura 2.1 Representação esquemática: (a) estrutura do carvão ativado; (b) poros de um grão de carvão ativado (RODRIGUEZ-REINOSO, 1998) 10

Figura 2.2 Possíveis estruturas dos grupos superficiais oxigenados ácidos: (a) grupos carboxílicos; (b) grupos fenólicos; (c) anidridos carboxílicos; (e) grupos carbonila; (f) grupos etér; (g) lactonas; (h) quinonas. (LAYAHE, 1997) 11

Figura 2.3 Rota da síntese do copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado (HARLAND, 1994) 14

Figura 3.1 Esquema do sistema para síntese do copolímero de estireno e divinilbenzeno. 21

Figura 3.2 Fluxograma das duas rotas de preparação dos catalisadores suportados. 24

Figura 3.3 Fluxograma com as etapas do ciclo de incorporação/coprecipitação para a preparação dos compósitos na matriz polimérica.....26

Figura 3.4 Sistema utilizado no tratamento térmico das resinas após a adsorção das ferritas de cobalto em atmosfera inerte (gás nitrogênio) (a) cela de quartzo, (b) cilindro de nitrogênio, (c) mangueiras, (d) mufla, (e) termopar, (f) trap.....26

Figura 3.5 Fluxograma da etapa de tratamento térmico, carbonização e ativação dos carvões. 27

Figura 3.6 Esquema do sistema utilizado na avaliação catalítica dos catalisadores. A: Saturador do etilbenzeno; B: Forno de reação; C: Reator contendo o catalisador; D: Bomba peristáltica; E: Condensador para a coleta dos produtos; F: Cromatógrafo à gás; G: Computador para coleta dos dados da cromatografia. 34

Figura 4.1 Micrografia óptica (aumento de 40 vezes) das microesferas do copolímero de estireno e divinilbenzeno. 37

Figura 4.2 Espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero estireno divinilbenzeno 38

Figura 4.3. Micrografia óptica (aumento de 40 vezes) das microesferas do copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado.....39

Figura 4.4 Espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado.....40

Figura 4.5 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196ºC do copolímero de estireno e divinilbenzeno.....41

Figura 4.6 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196ºC do copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado.....41

Figura 4.7 Curvas de distribuição de tamanho de poros do copolímero de estireno e divinilbenzeno (□) e do copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado (▲)..... 42

Figura 4.8 Difratogramas de raios X do copolímero de estireno e divinilbenzeno (A) e do copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado (B).....43

Figura 4.9 Comportamento magnético do copolímero sulfonado e das amostras após os quatro ciclos de carga/coprecipitação, tratamento térmico a 250ºC, carbonização, ativação e após o teste catalítico.....44

Figura 4.10 Teor de ferro total incorporado/coprecipitado no copolímero sulfonado após os quatro ciclos para as amostras PS3 (□), PS6 (▲), PS15 (●) e PS33 (■).....45

Figura 4.11 Teor de cobalto incorporado/coprecipitado no copolímero sulfonado durante os quatro ciclos para as amostras PS3 (□), PS6 (▲) , PS15 (●) e PS33 (■).....46

Figura 4.12 Difratogramas de raios X dos ciclos de incorporação e coprecipitação dos metais no compósito PS 3. Magnetita ou ferrita (X).....48

Figura 4.13 Difratogramas de raios X dos ciclos de incorporação e coprecipitação dos metais no compósito PS 6. Magnetita ou ferrita (X).....49

Figura 4.14 Difratograma de raios X dos ciclos de incorporação e coprecipitação dos metais no compósito PS 15. Magnetita ou ferrita (X).....49

Figura 4.15 Difratogramas de raios X dos ciclos de incorporação e coprecipitação dos metais no compósito PS 33. Magnetita ou ferrita (X).....50

Figura 4.16 Difratogramas de raios X dos compósitos PS3, PS 6, PS15 e PS33 após tratamento térmico a 250 ºC em atmosfera de ar. Magnetita ou ferrita (X).....51

Figura 4.17 Difratogramas de raios X dos compósitos após tratamento a 900 ºC: (A) PS3; (B) PS6; (C) PS15 e (D) PS33. Magnetita ou ferrita (X), ferro metálico (+).....53

Figura 4.18 Difratogramas de raios X dos catalisadores: (A) PS3ATV; (B) PS 6ATV; (C) PS15ATV e (D) PS33ATV após a ativação com vapor de água. Magnetita ou ferrita (X), ferro metálico (+).....54

Figura 4.19 Difratogramas de raios X dos catalisadores após a avaliação catalítica: (A) PS3ATV; (B) PS 6ATV; (C) PS15ATV e (D) PS33ATV. Magnetita ou ferrita(X).....55

Figura 4.20 Espectro de Mössbauer à temperatura ambiente do compósito PS 33.....56

Figura 4.21 Espectro de Mössbauer à temperatura do nitrogênio líquido do compósito PS 33 56

Figura 4.22 Espectro de Mössbauer à temperatura ambiente do catalisador PS 33ATV 58

Figura 4.23 Espectro de Mössbauer à temperatura do nitrogênio líquido do catalisador PS 33ATV.....59

Figura 4.24 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196ºC do catalisador PS3 ATV antes (●) e após a reação (□).....62

Figura 4.25 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196ºC do catalisador PS6 ATV antes (●) e após a reação (□).....63

Figura 4.26 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196ºC do catalisador PS15 ATV antes (●) e após a reação (□).....63

Figura 4.27 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196ºC do catalisador PS33 ATV antes (●) e após a reação (□).....64

Figura 4.28 Curvas de distribuição de tamanho de poros do PS3 ATV antes (●) e após a reação (□).....65
Figura 4.29 Curvas de distribuição de tamanho de poros do PS6 ATV antes (●) e após a reação (□).....65
Figura 4.30 Curvas de distribuição de tamanho de poros do PS15 ATV antes (●) e após a reação (□).....66
Figura 4.31 Curvas de distribuição de tamanho de poros do PS33 ATV antes (●) e após a reação (□).....66
Figura 4.32 Comportamento magnético do copolímero sulfonado, do copolímero após tratamento à 250 ºC, do carvão ativado e do catalisador.....67
Figura 4.33 Difratogramas de raios X do copolímero tratado termicamente à 250 ºC (A); carbonizado a 900 ºC (B); do carvão ativado (C); e do carvão ativado oxidado com ácido nítrico (D).....69
Figura 4.34 Difratogramas de raios X dos ciclos de incorporação e coprecipitação dos metais do CAP 6.....70
Figura 4.35 Difratogramas de raios X dos ciclos de incorporação e coprecipitação dos metais do CAP 33.....70
Figura 4.36 Difratogramas de raios X dos ciclos de incorporação e coprecipitação dos metais do CAPOX 6.....71
Figura 4.37 Difratogramas de raios X dos ciclos de incorporação e coprecipitação dos metais do CAPOX 33.....71
Figura 4.38 Difratogramas de raios X dos catalisadores após a avaliação catalítica: CAP6 (A); CAP33 (B); CAPOX (C); CAPOX6 (D); CAPOX33 (E).....72
Figura 4.39 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 ºC do copolímero tratado termicamente a 250 ºC (●), do carvão a 900 ºC (□), do carvão ativado (▲) e do carvão ativado oxidado (○).....74
Figura 4.40 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 ºC do CAP6 (●) e do CAP33 (□).....75
Figura 4.41 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 ºC do CAPOX6 (●) e do CAPOX33 (□).....76

Figura 4.42 Curvas de distribuição de tamanho de poros do copolímero tratado termicamente a 250 ºC (●), do carvão a 900 ºC (□), do carvão ativado (▲) e do carvão ativado oxidado (○).....77

Figura 4.43 Curvas de distribuição de tamanho de poros do CAP6 (●) e CAP33 (□).....77

Figura 4.44 Curvas de distribuição de tamanho de poros do CAPOX6 (●) e CAPOX33 (□).....78

Figura 4.45 Evolução da taxa de conversão para os catalisadores suportados: PS3 ATV (■); PS6 ATV (●); PS15ATV (▲); PS33ATV (○); e para o catalisador comercial (□).....80

Figura 4.46 Evolução da taxa de conversão para os catalisadores suportados: CAP6 (■); CAP33 (●); CAPOX6 (▲); CAPOX33 (▼); CAPOX (○); e para o catalisador comercial (□).....81

Figura 4.47 Evolução da taxa de seletividade à estireno para os catalisadores suportados: PS3 ATV(■); PS6 ATV (●); PS15ATV(▲); PS33ATV (○); e para o catalisador comercial (□).....82

Figura 4.48 Evolução da taxa de seletividade à estireno para os catalisadores suportados: CAP6 (■); CAP33 (●); CAPOX6 (▲); CAPOX33 (▼); CAPOX (○); e para o catalisador comercial (□).....83

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Propriedades texturais do copolímero de estireno e divinilbenzeno e do copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado.....40

Tabela 4.2 Resultado da análise de espectroscopia de absorção atômica para os compósitos após o 4º ciclo de incorporação e coprecipitação.....45

Tabela 4.3 Resultado da análise de espectroscopia de absorção atômica para os catalisadores após a carbonização 47

Tabela 4.4 Diâmetro médio das nanopartículas de óxidos durante os ciclos de incorporação/ coprecipitação e com o tratamento térmico a 250ºC.....52

Tabela 4.5 Parâmetros de Mössbauer dos compósitos PS 3, PS 6, PS 15 e PS 33 à temperatura ambiente.....57

Tabela 4.6 Parâmetros de Mössbauer dos compósitos PS 3, PS 6, PS 15 e PS 33 à temperatura do nitrogênio líquido.....57

Tabela 4.7 Parâmetros de Mössbauer dos catalisadores PS 3ATV, PS 6ATV, PS 15ATV e PS 33ATV à temperatura ambiente.....59

Tabela 4.8 Parâmetros de Mössbauer dos catalisadores PS 3ATV, PS 6ATV, PS 15ATV e PS 33ATV à temperatura do nitrogênio líquido.....59

Tabela 4.9 Propriedades texturais dos compósitos PS3, PS6, PS15 e PS33 após o quarto ciclo e após a carbonização a 900 ºC.....60

Tabela 4.10 Propriedades texturais dos catalisadores PS3ATV, PS6ATV, PS15ATV e PS33ATV e do catalisador comercial antes e após a avaliação catalítica.....61

Tabela 4.11 Resultado da análise de espectroscopia de absorção atômica para os carvões ativados após o 4º ciclo de incorporação e coprecipitação.....68

Tabela 4.12 Propriedades texturais do copolímero tratado termicamente a 250 ºC, do carvão a 900 ºC , do carvão ativado e do carvão ativado oxidado.....73

Tabela 4.13 Propriedades texturais dos catalisadores CAP 6, CAP 33, CAPOX 6 e CAPOX 33 73

Tabela 4.14 Conversão do etilbenzeno e seletividade à estireno do catalisador comercial, dos catalisadores suportados obtidos pela Rota I (PS3 ATV, PS6 ATV, PS15 ATV, PS33 ATV) ou pela Rota II (CAP6, CAP33, CAPOX6, CAP33) e do suporte de carvão ativado oxidado.....79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DCE	Desidrogenação catalítica do etilbenzeno
Sty-DVB	Copolímero de estireno e divinilbenzeno
FA	Fase aquosa
FO	Fase Orgânica
Hep	Heptano
Tol	Tolueno
RPM	Rotações por minuto
PS3	Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno com ferro e cobalto coprecipitado na razão de 3%.
PS6	Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno com ferro e cobalto coprecipitado na razão de 6%.
PS15	Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno com ferro e cobalto coprecipitado na razão de 15%.
PS33	Compósito do copolímero de estireno e divinilbenzeno com ferro e cobalto coprecipitado na razão de 33%.
PS3ATV	Catalisador obtido após tratamentos térmicos, carbonização da matriz polimérica e ativação do carvão, com ferro e cobalto coprecipitado na razão de 3%.
PS6ATV	Catalisador obtido após tratamentos térmicos, carbonização da matriz polimérica e ativação do carvão, com ferro e cobalto coprecipitado na razão de 6%.
PS15ATV	Catalisador obtido após tratamentos térmicos, carbonização da matriz polimérica e ativação do carvão, com ferro e cobalto coprecipitado na razão de 15%.
PS33ATV	Catalisador obtido após tratamentos térmicos, carbonização da matriz polimérica e ativação do carvão, com ferro e cobalto coprecipitado na razão de 33%.
CAP	Carvão ativado polimérico.
CAPOX	Carvão ativado polimérico oxidado com ácido nítrico.
CAP6	Carvão ativado polimérico com ferro e cobalto coprecipitado na razão de 6 %.

CAP33	Carvão ativado polimérico com ferro e cobalto coprecipitado na razão de 33 %.
CAPOX6	Carvão ativado polimérico oxidado com ácido nítrico com ferro e cobalto coprecipitado na razão de 6 %.
CAPOX33	Carvão ativado polimérico oxidado com ácido nítrico com ferro e cobalto coprecipitado na razão de 6 %.
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
DI	Deslocamento isomérico
DQ	Deslocamento quadrupolar
He	Campo magnético efetivo
EB	Etilbenzeno
ES	Estireno
IUPAC	União Internacional para a Química Pura e Aplicada

LISTA DE SÍMBOLOS

CTI	Capacidade de troca iônica
V_{NaOH}	Volume da solução de hidróxido de sódio colocada em contato com a resina;
[NaOH]	Concentração da solução de hidróxido de sódio padronizada;
V_{HCl}	Volume de ácido clorídrico utilizado na titulação;
[HCl]	Concentração da solução de ácido clorídrico padronizada;
m_{resina}	Massa da resina úmida imersa na solução de hidróxido de sódio
S_{BET}	Área superficial específica
S_{mic}	Área de microporos
V_p	Volume total de poros
a	Quantidade de nitrogênio adsorvido a temperatura T (mmol g^{-1});
a_m	Quantidade necessária de nitrogênio para cobrir a superfície do adsorvente com uma monocamada;
P_0	Pressão de saturação do nitrogênio líquido;
P	Pressão atmosférica reduzida;
C	Constante do sistema.
λ	Comprimento de onda da radiação X incidente;
d	Distância interplanar do retículo cristalino do material;
θ	Ângulo de incidência da radiação X
D_m	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 para o pico de maior intensidade.
B	Largura à meia altura corrigida;
$B_{amostra}$	Largura à meia altura observada no difratograma da amostra;
$B_{padrão}$	Largura à meia altura observada no difratograma do padrão.
[Fe]	Concentração de ferro em mmol por grama de compósito
[Co]	Concentração de cobalto em mmol por grama de compósito

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados catalisadores suportados em carvões ativados, que foram obtidos por meio da carbonização de uma matriz polimérica. O precursor do carvão ativado foi o copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado, que foi sintetizado por meio de polimerização em suspensão, na presença de diluentes inertes para a produção de uma estrutura macroporosa e reticulada. A modificação química por sulfonação foi realizada com ácido sulfúrico concentrado na presença de dicloroetano. Os catalisadores suportados foram obtidos por duas rotas. Na primeira delas os óxidos foram coprecipitados sobre o copolímero modificado, e em seguida o polímero foi submetido a tratamentos térmicos e carbonização, e posterior ativação. Na segunda rota, o copolímero foi primeiramente carbonizado e submetido a ativação, e em seguida os óxidos foram produzidos pela coprecipitação de íons metálicos. Em ambos os casos a coprecipitação envolveu duas etapas: incorporação dos íons ferro e cobalto por meio do processo de troca iônica e em seguida coprecipitação em meio alcalino oxidante. O tratamento térmico consiste em uma etapa de aquecimento a 250 ºC em atmosfera de ar, a carbonização a 900 ºC em atmosfera de nitrogênio e a ativação a 900 ºC com um fluxo de nitrogênio saturado com vapor de água. Investigou-se durante a preparação dos catalisadores a influência do percentual de cobalto em relação ao ferro nas propriedades do material, e consequentemente em sua atividade catalítica na reação de desidrogenação do etilbenzeno. Os materiais foram caracterizados por seu magnetismo, espectroscopia de infravermelho, difração de raios X, análise química, espectroscopia de Mössbauer, microscopia ótica, medidas de porosidade por adsorção física de nitrogênio e atividade catalítica na reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno com vapor de água. Observou-se que os materiais preparados pelas duas rotas distintas apresentaram propriedades bastante diferentes quanto a quantidade de metal incorporado/coprecipitado, a formação dos óxidos e as propriedades texturais. Evidenciou-se ainda que os tratamentos térmicos influenciam drasticamente nos óxidos formados devido a várias reações de oxidação e redução que ocorrem durante as etapas de síntese e mesmo na avaliação catalítica. Os catalisadores obtidos pelas duas rotas apresentaram propriedades texturais superiores as do catalisador comercial. Todos os catalisadores suportados obtidos foram ativos na reação de desidrogenação do etilbenzeno. Até mesmo o suporte de carvão ativado oxidado com ácido nítrico apresentou atividade catalítica. Dentre os catalisadores sintetizados, os obtidos pela segunda rota apresentaram os melhores resultados conjuntos de conversão e seletividade para a reação, principalmente os sintetizados com carvão ativado oxidado. Esses catalisadores são os mais promissores devido as propriedades texturais e aos grupos funcionais superficiais do carvão ativado.

ABSTRACT

In this work were synthesized catalysts supported on activated carbons, which were obtained by carbonization of a polymer matrix. The precursor of activated carbon was the sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer, which was synthesized by suspension polymerization in the presence of inert diluents to produce a macroporous network structure. The chemical modification was performed by sulfonation with concentrated sulfuric acid in the presence of dichloroethane. The supported catalysts were obtained by two routes. In the first one oxides were co-precipitated on the modified copolymer, and then the polymer was subjected to heat treatment and carbonization followed by activation. In the second route, the copolymer was first carbonized and subjected to activation, and then oxides were produced by co-precipitation of metalic ions. In both cases the coprecipitation involved two steps: incorporation of iron and cobalt ions through an ion exchange process and then co-precipitation in alkaline and oxidizer medium. The heat treatment consists of a heating step at 250 ° C in air atmosphere, carbonization at 900 ° C under nitrogen atmosphere and activation at 900 º C with a flow of nitrogen saturated with water vapor. The influence of the percentage of cobalt relative to iron in the material properties as well as catalytic activity in the reaction of dehydrogenation of ethylbenzene was investigated. The materials were characterized by their magnetism, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, chemical analysis, Mossbauer spectroscopy, optical microscopy, measurements of porosity by nitrogen adsorption and catalytic activity in the reaction of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene with water vapor. It was observed that the materials prepared by the two different routes have properties quite different as the amount of metal incorporated, the formation of oxides and textural properties. It was observed that the thermal treatments influence dramatically in the oxidation state of iron due to various reactions of oxidation and reduction occurring during the stages of synthesis and catalytic evaluation. The catalysts obtained by the two routes had better textural properties than the commercial catalyst. All supported catalysts obtained were active in the reaction of dehydrogenation of ethylbenzene. Even the support of activated carbon oxidized with nitric acid showed catalytic activity. Among the catalysts synthesized, those obtained by the second route had the best conjugated results of conversion and selectivity for the reaction, especially those synthesized with oxidized activated carbon. These catalysts are the most promising due their textural properties and surface functional groups of activated carbon.

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Pesquisas relacionadas com a produção de estireno têm aumentado bastante desde meados da década de 1930 (FREIRE et al, 2009). Atualmente, a produção mundial de estireno está em torno de 20 a 25 milhões de toneladas por ano (BRAGA et al, 2009; BATISTA et al, 2010). Essa elevada produção é justificada por ele ser um dos intermediários químicos mais valiosos e mais utilizados em sínteses orgânicas. Isto, porque o estireno pode ser empregado como matéria-prima na produção de borrachas sintéticas e plásticos, dentre outros produtos (SHREVE; BRINK, 1977; HOLTZ et al, 2008; BATISTA et al, 2010).

De toda esta produção mundial de estireno, mais de 90 % é realizada pela reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno (DCE) em presença de vapor de água. Uma outra via, na qual o estireno é obtido como um subproduto, é a epoxidação do propeno. (HOLTZ et al, 2008; BATISTA et al, 2010). A reação de DCE em presença de vapor de água pode ser representada pela Figura 1.1.

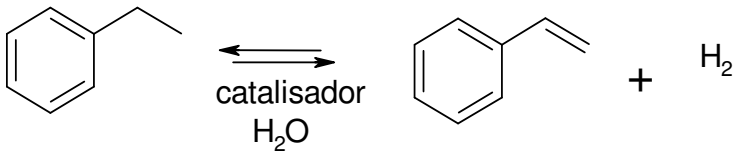


Figura 1.1 Equação da reação de Desidrogenação Catalítica do Etilbenzeno (DCE).

O catalisador comercial empregado nesta reação é constituído basicamente por óxido de ferro (hematita), e contem ainda óxidos de cromo, cério e potássio. Apesar de ser um catalisador com baixo custo, e com uma

boa atividade catalítica na reação, ele é facilmente desativado com o tempo devido a perda de potássio. Além disso, apresenta ainda riscos a saúde humana e a contaminações ambientais, devido a presença de cromo em sua composição. (MIMURA; SAITO, 2000; HOLTZ et al, 2008).

As pesquisas das últimas décadas têm evidenciado em seu conjunto a necessidade de se desenvolver novos catalisadores e novas rotas para essa reação visando minimizar os impactos ambientais que a mesma tem causado. Dentre estes, podemos destacar a contaminação por cromo, já que é grande a quantidade de catalisador a ser descartada, e o elevado custo para a produção de vapor de água. (BRAGA, 2009)

Muitos dos catalisadores alternativos estudados na reação de DCE são constituídos de óxidos de ferro (MIMURA et al, 1998; MIMURA, SAITO, 2000; OLIVEIRA, RANGEL, 2003). Entre os outros metais que junto com o ferro, podem formar catalisadores promissores estão o vanádio, cobalto, cério, molibidênio e cromo. Esses metais em pequenas concentrações podem melhorar consideravelmente a atividade catalítica (OGANOWSKI et al, 1996).

Outra alternativa promissora, é o carvão ativado que em virtude de suas propriedades texturais e dos grupos funcionais na superfície, especialmente os grupos oxigenados que apresentam atividade catalítica, já vem sendo aplicado nesta reação. (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998; BARBOSA, 2007; HOLTZ et al, 2008; OLIVEIRA et al, 2008).

Os carvões ativados podem ser obtidos a partir das mais variadas fontes de matéria orgânica como cascas de frutas, madeira, sementes, borrachas e polímeros. Uma das vantagens de se produzir os carvões a partir de matrizes poliméricas, é que isso reduz as possibilidades de contaminações inorgânicas (LÁSZLÓ, BÓTA, NAGY, 2001).

Além das aplicações muito difundidas como suporte catalítico, o interesse por desenvolver materiais nanométricos suportados em carvões ativados a partir de matrizes poliméricas, tem se expandido desde a descoberta dos fulerenos e dos nanotubos de carbono, por suas propriedades particulares e as possíveis aplicações (MAKSIMOVA et al, 2000).

Uma das possíveis formas de se desenvolver esses materiais é empregar um método utilizado em suportes inorgânicos para a produção de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), que consiste na precipitação de íons Fe^{2+}

em solução alcalina oxidante sobre o suporte (COULING; MANN, 1985). No caso de matrizes poliméricas essas podem ser preparadas pela precipitação dos íons metálicos *in situ* (RABELO et al, 2004).

Entre as possíveis aplicações tecnológicas desses materiais estão a separação de células, a separação de óleo de água com o objetivo de minimizar o efeito de acidentes ambientais e a preparação de fluidos magneto-reológicos (GOULD, 2004).

Além disso, compósitos formados por nanopartículas de óxidos magnéticos dispersos em partículas micrométricas de polímeros têm potencial para aplicação como catalisadores (OLIVEIRA, 2009). Entretanto, devido à baixa estabilidade térmica da maioria dos polímeros orgânicos, essas aplicações ficam restritas a temperaturas inferiores a 300 ºC. Esta restrição pode ser minimizada com a carbonização da matriz polimérica, após a preparação dos nanocompósitos.

A carbonização dos polímeros, em geral, produz materiais 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 através de diversas matrizes carbonáceas (LÁSZLÓ, TOMBÁCZB, JOSEPOVITSC, 2001; LÁSZLÓ, BÓTA, NAGY, 2001; OLIVEIRA, 2008).

Além disso, a realização de tratamentos térmicos em matrizes poliméricas com ferritas de cobalto adsorvidas e coprecipitadas *in situ* leva a obtenção de compósitos com melhores características finais das nanopartículas (MORAIS et al, 2007).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivos: a preparação e caracterização de catalisadores de óxidos de ferro e cobalto suportados em carvão ativado polimérico, adsorvidos e coprecipitados por duas rotas: antes do processo de carbonização do polímero ou após o processo de carbonização; bem como a avaliação desses materiais como catalisadores para a reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno na presença de vapor de água.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 CARVÕES ATIVADOS: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

O carvão ativado é um material que apresenta em sua composição de 60 a 95% de carbono. Por isso, em geral, ele constitui uma forma de grafite com estrutura amorfa ou desordenada. Apresenta em geral uma estrutura lamelar formada pela sobreposição das camadas carbonáceas obtidas pelas dobras das camadas da matriz do carvão; Em geral, essas distâncias lamelares permitem a geração de novos sítios reacionais ou para adsorção de íons (SEREDYCH et al, 2003; MOHAN; PITTMAN, 2006).

Na produção dos carvões ativados há dois processos distintos. O primeiro consiste na obtenção do carvão por meio da pirólise de uma matriz orgânica. O segundo é quando esse carvão é ativado por meio de processos físicos e químicos.

A pirólise de materiais orgânicos é o processo responsável pela estabilização térmica e química do material precursor do carvão ativado. Ela pode ser dividida em duas etapas: i) pirólise, também chamada de carbonização primária, que ocorre abaixo de 600 ºC e ii) carbonização, também chamada de carbonização secundária (>600 ºC), em que ocorrem mudanças na estrutura interna do material carbonáceo. Se o material for um polímero, haverá um incremento na razão C/H e da razão C/O e na temperatura de carbonização com a 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. (RODRIGUES; MOLINA, 1998).

Algumas variáveis, presentes no processo de calcinação, como a razão de elevação e redução da temperatura, a temperatura final, a natureza da atmosfera, a espessura do leito de calcinação e outras, influenciam consideravelmente nas propriedades finais do carvão. Isso porque no processo de calcinação, podem ocorrer transformações, tais como: reações químicas de decomposição térmica dos precursores, com liberação dos produtos voláteis que conferem porosidade ao catalisador; 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 (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989)

Os processos de ativação visam melhorar as propriedades dos carvões após as grandes mudanças estruturais que ocorrem com a calcinação e carbonização. Assim, para aumentar o volume dos poros é necessária a gaseificação do material carbonáceo pela passagem de vapor de água ou dióxido de carbono em temperaturas superiores a 800 ºC, de modo que as moléculas de gás possam penetrar no interior das partículas de carvão e remover os átomos de carbono e os resíduos de decomposição. Este processo consiste em uma ativação física do material. (RODRIGUES; MOLINA, 1998).

A ativação física se diferencia da ativação química basicamente pelo número de estágios e a temperatura em que ocorrem. A ativação física, como mostrado, envolve dois estágios distintos (carbonização e ativação), em temperaturas que variam de 800 a 1000 ºC. Já a ativação química ocorre em temperaturas menores, variando de 200 a 800 ºC, e ocorrendo em uma única etapa (MOHAN, 2006).

Dessa forma, a ativação química envolve a adição de aditivos inorgânicos, tais como cloreto de zinco, ácido fosfórico, hidróxido de potássio e outros no precursor antes dele ser carbonizado. Esse processo leva a obtenção de uma estrutura micro e mesoporosa bem distribuída, e possibilita o aumento da área superficial específica e o volume dos poros do carvão (MOHAN, 2006; URABE; ISHIKURA; KANEKO, 2008)

Carvões ativados podem ser obtidos a partir da pirólise de materiais naturais ou sintéticos. Dentre esses diversos materiais estão a casca de coco, madeira, lignina, petróleo, turfa, coque, ossos, sementes, serragem, cascas de arroz, resíduos de fertilizantes, borrachas, plásticos e outros. As matérias-primas mais utilizadas para a obtenção de carvão são a madeira (130.000 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) (MOHAN; PITTMAN, 2006). Pode-se ainda obter carvões ativados utilizando-se resíduos sólidos descartados que contenham uma grande porcentagem de produtos orgânicos. Dentre estes, pode-se destacar os resíduos de materiais poliméricos (LASZLO et al, 1999).

Em geral, os carvões quando 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, como as matrizes poliméricas. Com um teor menor de cinzas o carvão apresenta uma resistência mecânica maior à abrasão e a compressão (MORELLI, 1990; BLASZO, 1997).

Os carvões ativados são materiais usualmente utilizados em processos de purificação de gases e líquidos, provenientes muitas vezes de resíduos industriais. Diante dos vários problemas ambientais que se têm enfrentado, muitas pesquisas têm sido realizadas no sentido de desenvolver carvões com melhores propriedades para esses processos (LAHAYE, 1997; PARK; JUNG, 2002).

Entre as propriedades que se destacam nos processos de adsorção realizados pelos carvões ativados estão: a área superficial específica, o volume dos poros e os grupos funcionais presentes na superfície dos carvões. Assim muitos dos estudos na preparação dos catalisadores tem voltado suas atenções para otimizar essas características nos carvões (PARK; JUNG, 2002; SEREDYCH; BANDOSZ, 2007)

Materiais à base de carvão são extensivamente utilizados devido as suas propriedades como alta condutibilidade, resistência térmica, mecânica e a corrosão. Assim, os carvões podem ser utilizados em vários aparelhos elétricos como baterias, células combustível e capacitores (LASZLO; BOTA; DEKANY, 2003).

Uma outra aplicação importante de carvões ativados é como suportes catalíticos. Muitos estudos têm sido realizados variando-se as formas de obtenção do carvão para utilização dos suportes em diferentes reações de interesse industrial. (ZHENG et al, 2002; PEREIRA; ORFAO; FIGUEIREDO, 2004; MOLINER et al, 2005; HOLTZ et al, 2008; OLIVEIRA et al, 2008)

Em catálise heterogênea um bom suporte é aquele que mantém a fase ativa cataliticamente a mais dispersa possível. Além de fazer isso, os carvões têm um potencial de aplicação na catálise heterogênea, porque a interação que geram com a fase ativa influencia diretamente na catálise. (RODRIGUEZ-REINOSO, 1998).

Características presentes no carvão, como uma elevada área superficial específica e um sistema de poros, são importantes para a catálise heterogênea pois permitem uma elevada área de atividade catalítica, o que facilita a difusão dos gases, dissipa melhor o calor, evita a sinterização do material e o envenenamento (RODRIGUEZ-REINOSO, 1998).

Tanto a estrutura como os grupos funcionais presente na superfície dos carvões dependem muito da estrutura e da natureza do precursor, bem como dos tratamentos térmicos que são realizados para se obter o carvão.

A Figura 2.1 ilustra de forma esquemática a estrutura porosa dos carvões ativados, que é constituída por redes tridimensionais, formadas pelas dobras das camadas de carbono que são originadas durante a volatilização e saída dos gases durante as reações de pirólise dos precursores. Esse processo de volatilização e liberação de gases pode gerar tanto microporos, como meso e macroporos (RODRIGUEZ- REINOSO, 1998; KOCIRIK; BRYDCH, HRADIL , 2001).

Por outro lado, na superfície dos carvões podem estar combinados heteroátomos, como H, O, N e S, dependendo do precursor de origem dos carvões (RODRIGUEZ-REINOSO, 1998) e também das etapas de resfriamento e armazenamento do material (LAYAHE, 1997). Dentre estes heteroátomos, os grupos oxigenados são os que têm recebido uma maior atenção. Isso porque foi observado que a presença de grupos oxigenados na superfície dos carvões leva a alterações na acidez do carvão, fazendo com que os carvões que têm muitos grupos oxigenados em sua superfície passem a exibir propriedades de trocadores catiônicos (BOEHM, 1994; LAYAHE, 1997).

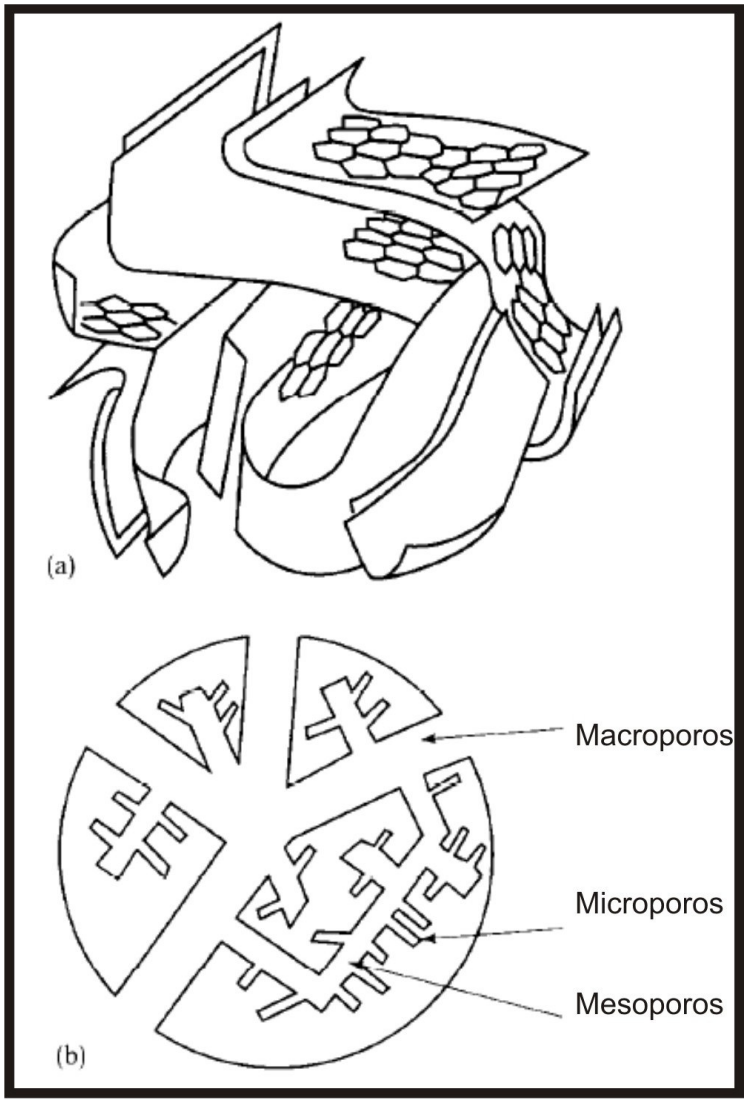


Figura 2.1 Representação esquemáticas: (a) estrutura do carvão ativado; (b) poros de um grão de carvão ativado (RODRIGUEZ-REINOSO, 1998).

Além dos grupos funcionais que podem ser gerados pelos processos de tratamento térmico e resfriamento, ou em função dos próprios precursores utilizados na obtenção do carvão ativado, a uma série de reações que podem ser realizadas para aumentar a quantidade de grupos funcionais presentes na superfície dos carvões. Dentre elas, destacam-se reações com gases oxidantes como oxigênio, ozônio, óxido nitroso, dióxido de carbono ou ainda com soluções oxidantes como ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio (RODRIGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998), sendo que a oxidação com ácido nítrico é freqüentemente utilizada por que suas

propriedades oxidantes podem ser controladas pelo controle da concentração e da temperatura de oxidação (BOEHM, 2002).

A Figura 2.2 ilustra um conjunto dos principais grupos funcionais oxigenados que podem ser encontrados na superfície dos carvões. Alguns destes grupos podem ser facilmente diferenciados por meio de uma titulação ácido-base. Assim, por exemplo, grupos como anidridos carboxílicos e lactonas, por terem acidez diferente podem ser determinados por meio de neutralização com bases diferentes como bicarbonato de sódio e carbonato de sódio (BOEHM, 2002).

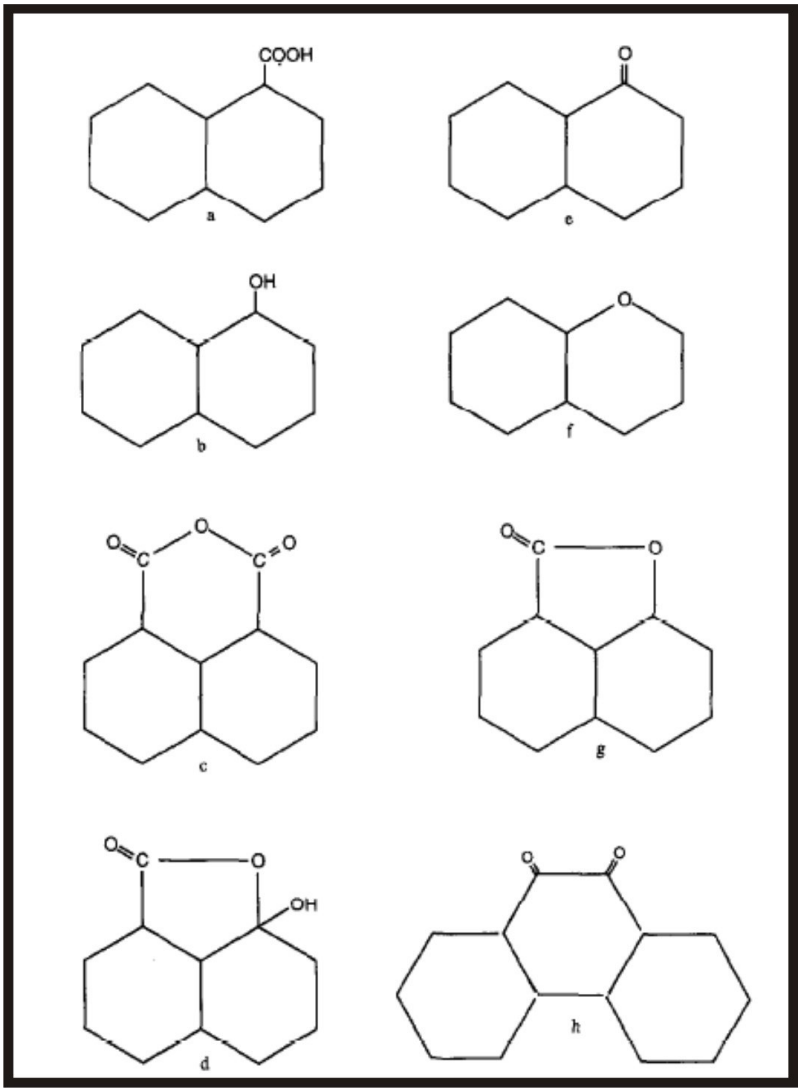


Figura 2.2 Possíveis estruturas dos grupos superficiais oxigenados ácidos: (a) grupos carboxílicos; (b) grupos fenólicos; (c) anidridos carboxílicos; (e) grupos carbonila; (f) grupos éter; (g) lactonas; (h) quinonas. (LAYAHE, 1997)

Os carvões ativados têm sido utilizados como suporte para catalisadores em reações como: a desidrogenação do etilbenzeno, a síntese da amônia (ZHENG et al, 2002; RAROG-PILECKA et al 2006) e do carbonato de dimetila (YANG et al, 2003).

Fica evidente também que é muito vantajoso se obter os carvões a partir de uma matriz sintética a qual se pode obter com propriedades texturais e composição desejada para a aplicação que se quer para o carvão. Isso porque, como já relatamos, estas características terão influências determinantes na estrutura e nos grupos funcionais presentes no carvão. Por outro lado, se utilizássemos um carvão ativado comercial ou obtido a partir de materiais naturais nos impediria de ter esse desejado controle sobre a estrutura do carvão a ser utilizado como suporte catalítico.

Os processos de obtenção de carvão a partir de polímeros e a reação de desidrogenação do etilbenzeno são discutidos nas próximas seções.

2.2 OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE POLíMEROS

Vários tipos de polímeros, tanto sintéticos como naturais, já foram utilizados para a produção de carvões. Podemos destacar entre eles: celulose, poliestireno, Poli (cloreto de vinila), copolímero de estireno e divinilbenzeno, poliamida, poliacrilonitrila (LI et al, 2002; LASZLO; BOTA; DEKANY, 2003).

Além disso, os carvões têm sido produzidos com polímeros que apresentem alto grau de reticulação, por meio das ligações cruzadas, ou ainda foram modificados quimicamente com agentes oxidantes. Nestes casos, as ligações que se criam na estrutura polimérica geram uma estabilidade maior durante as reações de carbonização, reduzindo as reações de despolimerização (GIERAK, 1995)

Por isso, a degradação do polímero durante a produção do carvão depende de como são conduzidos os tratamentos térmicos e da estrutura do próprio polímero. Durante as reações de carbonização, há um aumento na taxa de carbono no material, e em geral, a estrutura resultante é um material carbonáceo semicristalino (LASZLO; BOTA; DEKANY, 2003)

Os polímeros são considerados bons precursores para a produção de carvão ativado, porque eles permitem: obter materiais com elevadas áreas

superficiais e resistência térmica (GIERAK, 1995); um maior controle sobre a estrutura porosa do carvão, sem a necessidade que a haja, por exemplo, a necessidade de um molde inorgânico de sílica ou zeolita, (SEREDYCH, BANDOSZ; 2007); e ainda se reduz as possibilidades de contaminações inorgânicas (LÁSZLÓ, BÓTA, NAGY, 2001).

O polímero utilizado como matriz para o catalisador deste trabalho é o copolímero de estireno e divinilbenzeno (Sty-DVB), particularmente escolhido pela possibilidade de controle dos tamanhos dos seus poros durante a síntese, característica esta que foi estudada por Rabelo e Coutinho (1994), que obtiveram copolímeros com porosidades diferentes através da variação das quantidades de monômeros, variação das quantidades de diluentes inertes e mudança no grau de diluição durante a polimerização.

Na polimerização em suspensão o iniciador é solúvel na fase que contém os monômeros. Essa, por sua vez é dispersa em um meio no qual é insolúvel, geralmente a água, para formar gotículas. A solubilidade do polímero formado no meio dispersante também costuma ser muito baixa. A polimerização ocorre em cada gotícula, e essa polimerização se processa por meio de um mecanismo radicalar (NICHOLSON, 1997).

Os copolímeros Sty-DVB possuem estrutura reticulada e podem ser facilmente modificados através de reações nos anéis benzênicos das unidades repetitivas estirênicas. As ligações entre as cadeias de polímero são chamadas de ligações cruzadas. Os polímeros reticulados não podem se fundir devido à limitação de movimento molecular introduzida pelas ligações cruzadas, sendo denominados de termorrígidos. Por outro lado, os polímeros não reticulados, podem se fundir e se solidificar quando resfriados, sendo conhecidos assim como termoplásticos. Assim, nas temperaturas em que os termoplásticos fundem e fluem, os termorrígidos sofrem decomposições irreversíveis (NICHOLSON, 1997).

Essas matrizes poliméricas podem ser alteradas quimicamente. Entre as modificações químicas mais empregadas nesses materiais, está a funcionalização com grupos sulfônicos, que dá origem a catalisadores ácidos (COUTINHO; REZENDE, 2001). A Figura 2.3 ilustra a rota de síntese do copolímero de estireno e divinilbenzeno e sua posterior sulfonação. Esses materiais após a sulfonação são conhecidos como resinas de troca iônica.

As resinas de troca iônica são consideradas como a categoria mais importante de trocadores iônicos. Elas são matrizes poliméricas insolúveis contendo grupos ionizáveis em sua estrutura. Segundo Helfferich (1962), trocadores iônicos são materiais sólidos insolúveis que carregam íons que podem ser trocados. Estes íons podem ser trocados por uma quantidade estequiometricamente equivalente de outros íons de mesmo sinal quando o trocador iônico estiver em contato com uma solução de eletrólitos.

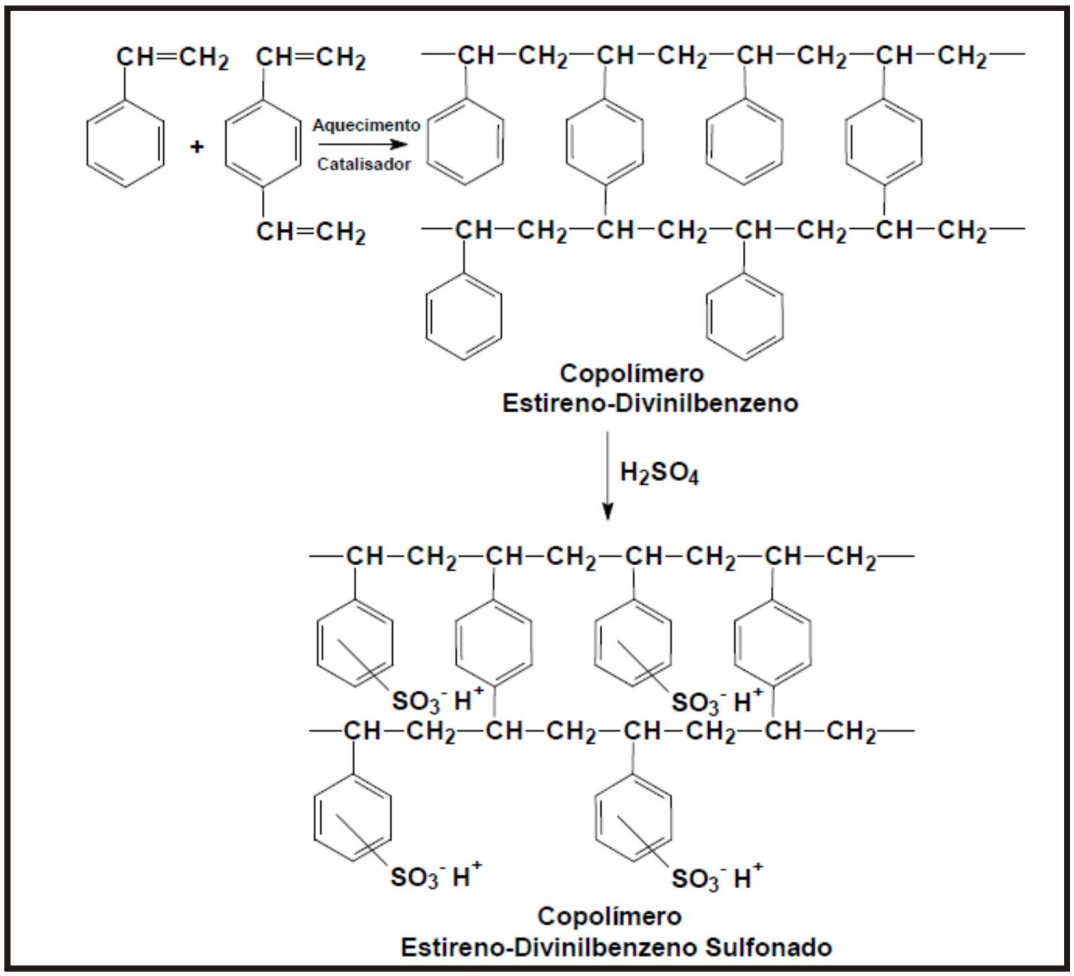


Figura 2.3 - Rota da síntese do copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado (HARLAND, 1994)

Assim, com o copolímero de estireno e divilbenzeno sulfonado, tem-se uma resina de troca catiônica, a qual permite produzir compósitos baseados no polímero e em metais incorporados por troca iônica e precipitados em meio

alcalino oxidante. Esta metodologia foi descrita para outros tipos de matrizes, em geral inorgânicas (COULING; MANN, 1985), mas pode ser aplicado também para se obter compósitos baseados no copolímero e em metais como ferro, manganês, cobre e cobalto (RABELO et al, 2004; ANDRADE et al, 2005; BARBOSA, 2007; MORAIS et al, 2007).

E ainda, como o carvão ativado apresenta sítios ácidos em sua superfície, especialmente se o mesmo for submetido a reações com agentes oxidantes, o mesmo pode agir como um trocador iônico e o processo de coprecipitação de metais também pode ser realizado em sua superfície e no interior de seus poros.

Do ponto de vista de eficiência, a carbonização do copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado surge como a melhor solução para o problema da estabilidade térmica dos catalisadores suportados em matriz polimérica, pois o produto carbonizado apresenta maior estabilidade térmica em relação a outros polímeros, despolimerização paralela reduzida e maior rendimento do produto final (KOCIRIK; BRYCH; HRADIL, 2001).

Os compósitos de óxidos metálicos e copolímeros de estireno e divinilbenzeno sulfonados devem ser carbonizados para aplicação na desidrogenação do etilbenzeno, visto que as temperaturas de reação são em geral muito acima da temperatura de decomposição do polímero.

2.3 REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO ETILBENZENO

A desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de vapor de água é, atualmente, a principal rota comercial de produção de estireno, correspondendo a aproximadamente 90% de toda a produção mundial (BATISTA et al, 2010), e muitas pesquisas têm sido realizadas, investigando principalmente a produção de novos catalisadores para essa reação (OLIVEIRA; RANGEL, 2003; ZHU et al, 2004; DULAMITA et al, 2005; BAGHALHA; EBRAHIMPOUR, 2007) .

Outro método industrial para a obtenção deste importante monômero é a epoxidação do propeno com hidroperóxido de etilbenzeno, com catalisador baseado em molibidênio (SHIJIE et al , 2005).

Além disso, várias pesquisas têm mostrado como uma possível alternativa para esta reação, a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, realizada sobre a presença de dióxido de carbono (MIMURA; SAITO, 2000; PEREIRA; ORFAO; FIGUEIREDO, 2002; BRAGA et al, 2009; BATISTA et al, 2010) .

A reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de vapor de água, representada pela equação 1, é endotérmica e limitada pelo equilíbrio (DULAMITA et al, 2005).

$$C_6H_5 - CH_2CH_3(g) \rightleftharpoons C_6H_5 - CH = CH_2(g) + H_2(g)\ \Delta H = 117,6\ KJ.MOL^{-1} \quad (1)$$

Sendo que podem ocorrer paralelamente outras reações, que são representadas pelas equações de 2 a 5 (DULAMITA et al, 2005).

$$C_6H_5 - CH_2CH_3(g) \rightarrow C_6H_5 - H(g) + C_2H_4(g)\ \Delta H = 101,7\ KJ.MOL^{-1} \quad (2)$$

$$C_6H_5 - CH_2CH_3(g) + H_2(g) \rightarrow C_6H_5 - CH_3(g) + CH_4(g) \Delta H = -64,5\ KJ.MOL^{-1} \quad (3)$$

$$C_6H_5 - CH_2CH_3(g) \rightarrow 8\,C\,(coque) + 5H_2(g)\ \Delta H = -1,67\ KJ.MOL^{-1} \quad (4)$$

$$8C(coque) + 16H_2O(g) \rightarrow 8CO_2(g) + 16\,H_2(g)\ \Delta H = 795,9\ KJ.MOL^{-1} \quad (5)$$

Estas reações secundárias, e outras que podem ocorrer, prejudicam o rendimento da reação e geralmente estão associadas a seletividade do catalisador utilizado. Além disso, a produção de coque, apresentada na equação 4, é prejudicial ao catalisador, levando a sua desativação à medida que a reação se processa. Assim, o processo é conduzido em presença de um excesso de vapor de água, porque ele ajuda a fornecer o calor necessário para deslocar o equilíbrio da reação e também, para oxidar os depósitos de coque, mantendo o catalisador ativo por um maior período reacional (OLIVERA; RANGEL, 2003; DULAMITA et al, 2005).

Os catalisadores mais utilizados nesta reação são catalisadores mássicos (não suportados), baseados em óxidos inorgânicos, com um destaque para a hematita (óxido de ferro), contendo em geral diversos promotores, como potássio, cério e cromo. Além destes, vários outros metais tem sido estudados como vanádio, molibidênio, magnésio, tungstênio e cobalto (OGANOWSKI et al, 1996, DULAMITA et al, 2005).

O catalisador comercial, apesar de seu baixo custo de produção e boa atividade na reação apresenta uma série de problemas. Dentre eles pode-se destacar a perda de potássio ou a sua migração para o centro do catalisador, reduzindo a atividade catalítica do mesmo, assim como os efeitos tóxicos que podem causar as contaminações devido a presença de cromo, já que grandes quantidades do catalisador precisam ser descartadas devido a sua desativação (HOLTZ et al, 2008).

Por outro lado, tem se buscado desenvolver catalisadores baseados em óxidos de ferro, mas que possam minimizar esses problemas. Algumas das alternativas promissoras são preparar os catalisadores sobre um suporte. Dentre os suportes podemos destacar os carvões ativados (SAKURAI et al, 2000; PEREIRA; ORFAO; FIGUEIREDO, 2004; HOLTZ et al, 2008; OLIVEIRA et al, 2008), a alumina (MIMURA; SAITO, 2000) e a sílica (BATISTA et al, 2010).

Destes, o carvão ativado apresenta-se com um grande potencial para utilização nesta reação, já que tem uma elevada estabilidade térmica e mecânica na temperatura de reação. Possui ainda elevada área superficial especifica e porosidade, que permitem que o catalisador seja melhor disperso sobre o suporte, gerando um maior número de sítios ativos.

METODOLOGIA

3. METODOLOGIA

3.1 REAGENTES E SOLVENTES

- Ácido clorídrico – Quimex.; P.A.
- Ácido nítrico – Quimex.; P.A.
- Ácido sulfúrico – Quimex.; P.A.
- Biftalato de potássio – Quimibrás Indústrias Químicas S.A.; P.A.
- Cloreto de Cobalto – Aldrich, P.A.;
- Cloreto de Sódio – VETEC Química Fina Ltda.; P.A.
- Dicloroetano – VETEC Química Fina Ltda.; 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 – Cruzeiro Indústria Química e Farmacêutica S.A. Grau de pureza comercial
- Etilbenzeno – VETEC Química Fina Ltda.; P.A.
- Fenolftaleína – E. Merck A.G.; P.A.
- Gelatina – Labsynth Produtos para laboratórios Ltda, U.S.P.
- Heptano – Labsynth Produtos para laboratórios Ltda, P.A.;
- Hidróxido de Potássio – Dinâmica Reagentes Analíticos, P.A.;
- Hidróxido de Sódio – Labsynth Produtos para laboratórios Ltda, P.A.
- Hidroxietilcelulose – Fluka Chemie A.G.; P.A.
- Nitrato de Potássio – Dinâmica Reagentes Analíticos, P.A.;
- Peróxido de Benzoíla – VETEC Química Fina Ltda.; P.A.
- Sulfato de Ferro II Heptahidratado – Reagen.; P.A.;
- Tolueno – Isofar; P.A.

O estireno foi utilizado após ter sido lavado com uma solução de hidróxido de sódio a 5% para a retirada do inibidor e logo após com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro. Os demais reagentes foram utilizados sem nenhum tratamento prévio

3.2 EQUIPAMENTOS

- Agitador magnético Hytrel HTR 8068, UL 94 VO, Ika Works;
- Agitador Mecânico RW 20, DZM.n Ika Labortechnik Janke & KUNKEL GMB& CO. KG;
- Analisador automático de adsorção física de nitrogênio Micromeritics, modelo ASAP 2010;
- Balança Analítica Shimadzu, modelo Libor AEG-220G com precisão de décimo de milésimo de grama;
- Banho ultratermostatizado Marconi;
- Bomba de vácuo TECNAI, modelo TE-058;
- Bomba de vácuo Edwards dois estágios;
- Difratômetro de Raios X Shimadzu, Modelo XRD6000;
- Espectrofotômetro de absorção atômica em chama Perkin-Elmer 306;
- Espectrofotômetro de infravermelho Bomem Michelson MB-Series Hartmann & Braun
- Espectrômetro de Mössbauer MR-360 Wissel com cobalto-57 (^{57}Co) como fonte de raios-γ;
- Estufa FANEM;
- Mufla de aquecimento EDG;
- Peneirador Automático Frilsch, Analysette 35 partan puluerisette;
- Tacômetro Digital.

3.3 SÍNTESE DO COPOLÍMERO DE ESTIRENO E DIVINILBENZENO

O copolímero de estireno e divinilbenzeno (Sty-DVB) usado neste trabalho foi sintetizado por meio de polimerização em suspensão aquosa e em presença de diluentes inertes. Utilizou-se um balão de três bocas equipado

com agitador mecânico, termômetro e condensador, como descrito por Rabelo e Coutinho (1994). A Figura 3.1 ilustra o sistema utilizado.

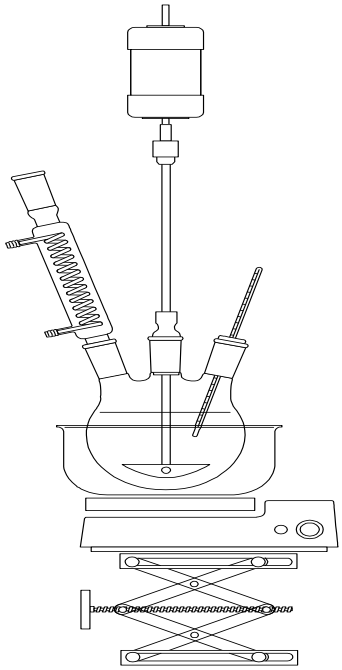


Figura 3.1. Esquema do sistema para síntese do copolímero de estireno e divinilbenzeno.

3.3.1 Preparo da fase aquosa

A fase aquosa foi preparada de modo que seu volume final correspondesse ao quádruplo do volume da fase orgânica. No preparo desta fase utilizou-se 1,326 g de gelatina (0,12% p/v), 4,972 g de hidroxietilcelulose (0,45% p/v) e 6,630 g de cloreto de sódio (0,6% p/v). A completa dissolução da hidroxietilcelulose, agente de suspensão, é de fundamental importância para a obtenção de uma suspensão estável. Isto se deve ao fato do agente de suspensão se adsorver na superfície das gotas dos monômeros, formando uma barreira contra a coalescência das mesmas durante a polimerização.

A gelatina e a hidroxietilcelulose foram dissolvidas separadamente. A primeira foi dissolvida rapidamente à quente, em aproximadamente 50 °C sob agitação constate. Já a segunda foi dissolvida em temperatura ambiente sob

agitação constante por aproximadamente 24 horas. Após a diluição completa os três reagentes foram misturados e o volume de água completado.

3.3.2 Preparo da fase orgânica

A fase orgânica foi preparada utilizando-se os monômeros estireno e divinilbenzeno em uma relação percentual em mol de 15/85. Desta forma utilizou-se 13,75 mL de estireno (9,6 . 10^{-2} mol) e 96,75 mL de divinilbenzeno (5,44.10^{-1} mol). Os monômeros foram misturados sob agitação constante e a temperatura ambiente com o peróxido de benzoíla, iniciador da reação de polimerização, em uma proporção molar de 1 %, perfazendo 1,938 g (6,4.10^{-3} mol). A fase orgânica foi então diluída com 24,75 mL de tolueno e 141,0 mL de heptano, perfazendo um grau de diluição total igual a 150%.

3.3.3 Polimerização e purificação

A fase orgânica foi adicionada ao balão, já contendo a fase aquosa, sob agitação mecânica de 400 rpm à temperatura ambiente. A suspensão foi mantida nestas condições por 10 minutos. Em seguida ela foi aquecida a 70 °C. Manteve-se a agitação mecânica em 400 rpm por 24 horas.

Após este tempo a mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente, e as esferas do copolímero foram separadas por filtração a pressão reduzida.

Em seguida o copolímero foi transferido para um béquer contendo água destilada, em uma proporção de 1/2 em volume. A mistura foi aquecida à 50 °C por 1 hora e filtrada a pressão reduzida ainda quente. Em seguida, repetiu-se o procedimento acima descrito, mas agora utilizando etanol. As lavagens com etanol foram repetidas até que o filtrado apresentasse teste negativo para resíduos de monômeros e diluentes, ou seja, fosse completamente solúvel em água. As pérolas foram secas a 70 °C por 24 horas e em seguida classificadas granulometricamente em peneiras. Para isso foi utilizado um peneirador automático com peneiras de 90, 125, 250 e 500 μ m.

3.4 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO COPOLÍMERO POR SULFONAÇÃO

A sulfonação das pérolas do copolímero estireno divinilbenzeno foi executada usando-se ácido sulfúrico concentrado, na proporção de 15 mL de ácido para cada grama de copolimero. A reação foi realizada na presença de dicloroetano, sendo que o volume deste correspondia a 40% do volume de ácido utilizado.

O ácido foi adicionado ao copolímero, e a mistura foi aquecida à 70 ℃ sob uma leve agitação mecânica por um período de 30 minutos. Em seguida procedeu-se a adição do dicloroetano e a reação foi mantida com as mesmas condições por mais 3,5 horas.

Após o tempo necessário para a sulfonação da resina, ela foi resfriada a temperatura ambiente e as pérolas separadas por filtração. Procedeu-se a lavagem do material com o próprio filtrado, sendo que ele era diluído com água a cada lavagem em 2%. Após uma seqüência de 20 lavagens, o percentual de diluição era alterado segundo as seguintes porcentagens: 5%, 10%, 15%, 20%, 30% e 40%. As lavagens foram realizadas até que o pH do filtrado se igualasse com o da água destilada. Essa seqüência de lavagens é efetuada para evitar o colapso das esferas do polímero devido ao choque osmótico. O material foi seco à 70 ℃ por 24 horas.

3.5 SÍNTESE DE CATALISADORES SUPORTADOS

Utilizaram-se duas rotas para se obter os catalisadores suportados. Na primeira rota, os óxidos de ferro e cobalto foram preparados pela coprecipitação de íons em solução alcalina oxidante, utilizando-se a matriz sulfonada previamente preparada e as soluções contendo os íons de interesse. Em seguida a matriz foi submetida aos tratamentos térmicos, carbonização e ativação, para enfim obterem-se os catalisadores suportados em carvão ativado. Na segunda rota, a matriz polimérica sulfonada foi submetida aos tratamentos térmicos, carbonização e ativação. Uma parte do carvão foi funcionalizada por meio de oxidação com ácido nítrico. Em seguida, foram preparados os óxidos de ferro e cobalto por coprecipitação em solução alcalina

oxidante sobre os carvões já ativados e sobre os carvões oxidados. Na Figura 3.2 temos o fluxograma que ilustra de forma esquemática as duas rotas.

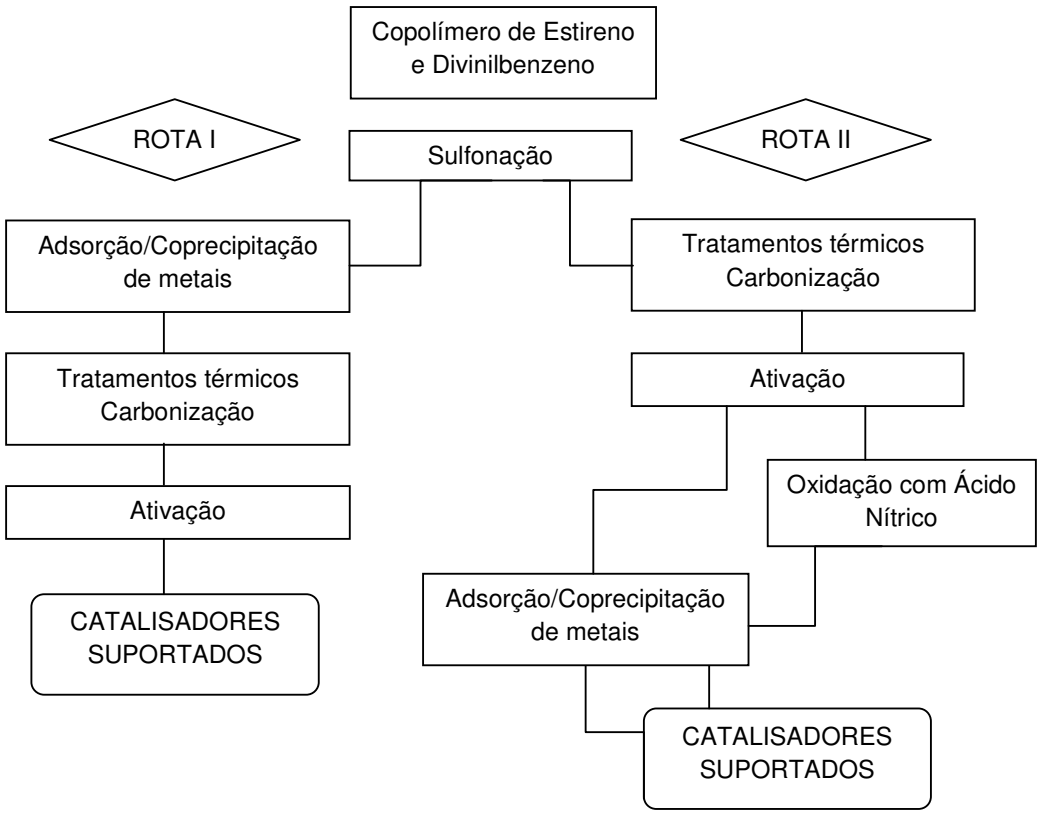


Figura 3.2. Fluxograma das duas rotas de preparação dos catalisadores suportados.

3.5.1 Rota I

3.5.1.1 Incorporação dos íons metálicos

O processo de incorporação dos íons foi realizado a temperatura ambiente utilizando-se para cada grama de resina sulfonada, 20 mL de solução contendo íons ferro e cobalto. A resina foi imersa na solução por um tempo de 15 minutos. No preparo da solução de íons metálicos foram usados: cloreto de cobalto e sulfato de ferro II heptahidratado. Utilizou-se também algumas gotas de ácido sulfúrico concentrado para manter o pH próximo de 2. Esse controle é para evitar a precipitação de íons Fe^{+3}, mantendo a maior quantidade possível de Fe^{+2} na solução estoque.

Foram preparadas quatro soluções com razões de ferro e cobalto distintas. As razões utilizadas foram de 3, 6, 15 e 33% de cobalto em relação a concentração total de metal que foi de 0,3 mol.L^{-1}.

Após o tempo de imersão da resina na solução, a mesma foi filtrada e lavada com água destilada.

3.5.1.2 Coprecipitação em meio alcalino

Após ser filtrada, a resina contendo os íons ferro e cobalto foi adicionada a 20 ml de uma solução previamente aquecida a 90 °C, com uma concentração de 0,03 mol.L^{-1} de nitrato de potássio e 0,4 mol.L^{-1} de hidróxido de potássio. Essa mistura foi mantida sob leve agitação por durante 5 minutos. Aguardou-se o resfriamento do compósito que foi filtrado e lavado com água destilada. Este procedimento de coprecipitação foi descrito por Couling e Mann (1985).

Estas duas etapas correspondem a um ciclo completo de incorporação/coprecipitatlção. Para cada uma das porcentagens de cobalto este ciclo foi realizado quatro vezes, garantindo uma maior adsorção dos íons.

Os compósitos obtidos, após os quatro ciclos, foram denominados de PS3, PS6, PS15 e PS33 de acordo com o respectivo percentual de cobalto utilizado. A Figura 3.3 apresenta o fluxograma do ciclo de adsorção/coprecipitação.

3.5.1.3 Tratamento térmico e carbonização

As amostras de compósitos, obtidas pela coprecipitação em meio-alcalino de óxidos de ferro e cobalto sobre o copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado foram submetidas à primeira etapa de tratamento térmico a 250 °C por duas horas em atmosfera de ar. Obtiveram-se então as amostras PS3 250 ºC, PS6 250 ºC, PS15 250 ºC e PS33 250 ºC.

Em seguida foram carbonizadas a temperatura de 900 ºC por 3h sobre fluxo de nitrogênio de 10 mL.min^{-1}. Em ambos tratamentos térmicos a taxa de aquecimento foi de 10 ºC.min^{-1} e o resfriamento foi conduzido até a temperatura ambiente. A Figura 3.4 ilustra o sistema utilizado para a carbonização dos materiais

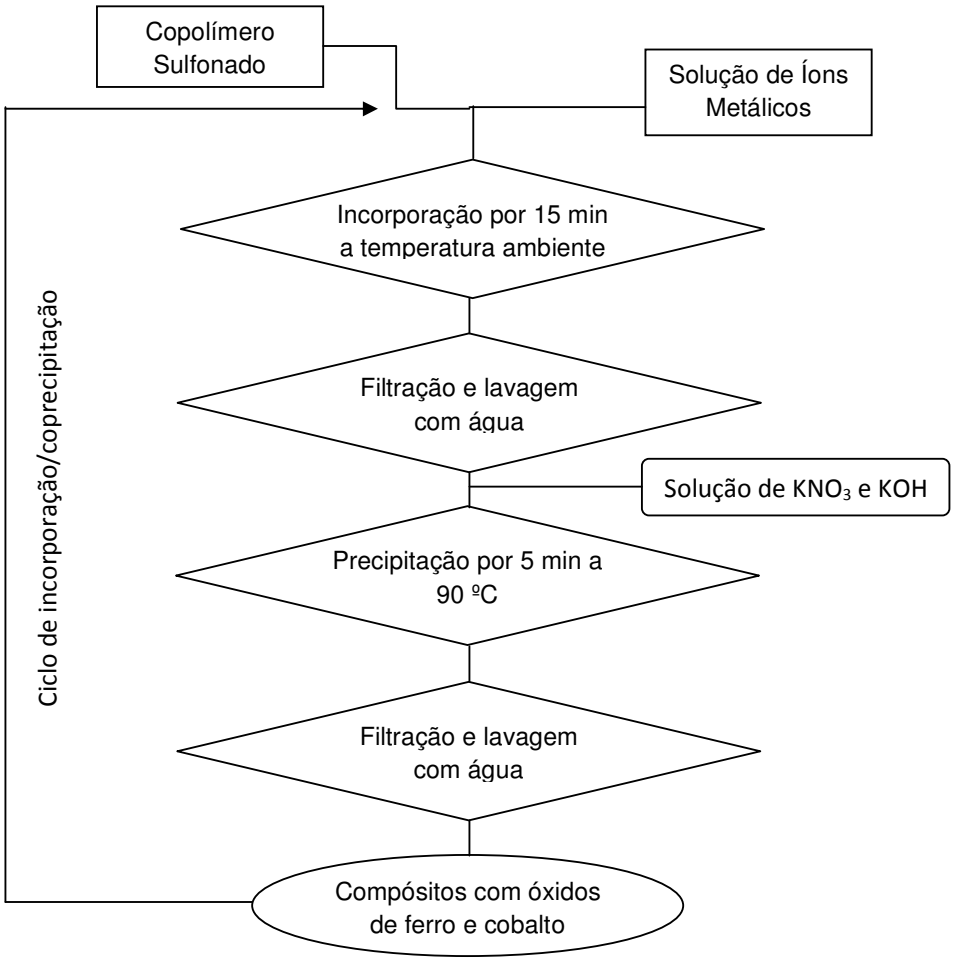


Figura 3.3. Fluxograma com as etapas do ciclo de incorporação/coprecipitação para a preparação dos compósitos na matriz polimérica.

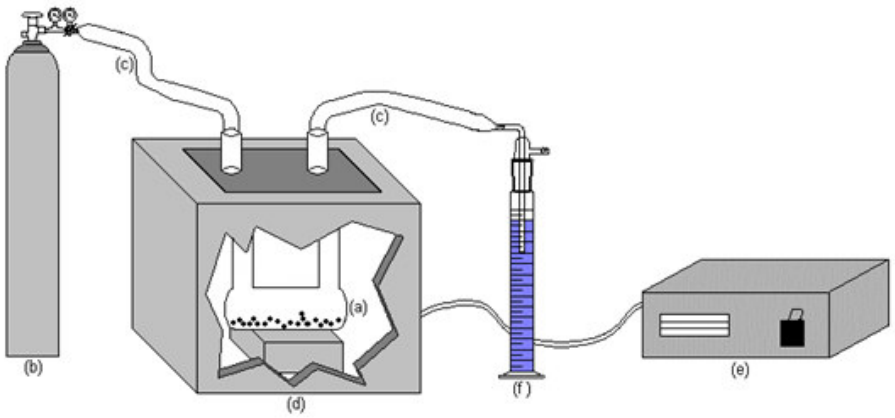


Figura 3.4 – Sistema utilizado no tratamento térmico das resinas após a adsorção das ferritas de cobalto em atmosfera inerte (gás nitrogênio) (a) cela de quartzo, (b) cilindro de nitrogênio, (c) mangueiras, (d) mufla, (e) termopar, (f) trap.

3.5.1.4 Ativação dos Carvões

Após os tratamentos térmicos, as amostras foram novamente aquecidas novamente a 900 ºC com fluxo ascendente de nitrogênio saturado com vapor d'água de 10 $mL.min^{-1}$. Durante a ativação a taxa de aquecimento também foi de 10 $ºC.min^{-1}$ e o resfriamento conduzido até a temperatura ambiente. Após esse processo obtiveram-se quatro amostras de catalisadores denominadas de PS3ATV, PS6ATV, PS15ATV, PS33ATV. A Figura 3.5 apresenta o fluxograma das etapas de tratamentos térmicos, carbonização e ativação.

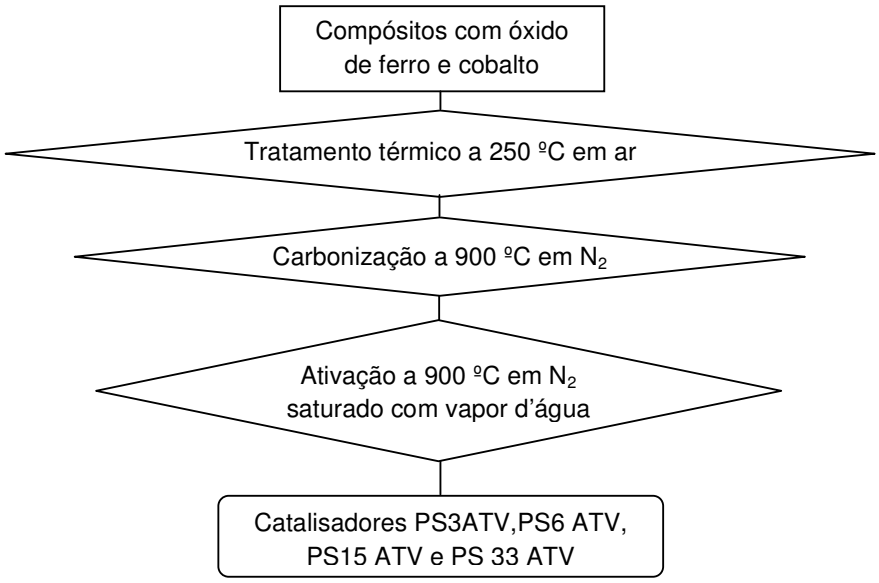


Figura 3.5 - Fluxograma da etapa de tratamento térmico, carbonização e ativação dos carvões.

3.5.2 Rota II

3.5.2.1 Tratamentos térmicos, carbonização e ativação

O copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado foi submetido à primeira etapa de tratamento térmico a 250 ºC por duas horas em atmosfera de ar. Em seguida foi carbonizado a temperatura de 900 ºC por 3h sobre fluxo de nitrogênio de 10 $mL.min^{-1}$. Em ambos, a taxa de aquecimento foi de 10 $ºC.min^{-1}$ e o resfriamento foi conduzido até a temperatura ambiente.

Após a carbonização, os carvões foram novamente aquecidos a 900 ºC com fluxo ascendente de nitrogênio saturado com vapor d'água de 10 $mL.min^{-1}$. Durante a ativação a taxa de aquecimento também foi de 10 $ºC.min^{-1}$ e o resfriamento conduzido até a temperatura ambiente. Após esse processo obteve-se o carvão ativado polimérico (CAP).

3.5.2.2 Oxidação do carvão ativado com ácido nítrico

Uma massa de 4 g da amostra de CAP foi oxidada com acido nítrico. O processo foi realizado em uma única etapa, na qual o carvão ativado foi colocado em uma autoclave, e sobre o mesmo adicionado 100 mL de ácido nítrico 7,5 $mol.L^{-1}$. A autoclave foi aquecida em estufa a 100 ºC por 3 horas. Em seguida o carvão foi lavado com água destilada e filtrado sob pressão reduzida até que o filtrado se encontrasse em pH neutro. Obteve-se então a amostra de CAPOX.

3.5.2.3 Incorporação dos íons metálicos

Nesta segunda rota, o processo de incorporação dos íons foi realizado a temperatura ambiente utilizando-se como suporte o carvão ativado e o carvão ativado oxidado. Para cada grama dos carvões, utilizou-se 20 mL de solução contendo íons ferro e cobalto. A resina foi imersa na solução por um tempo de 15 minutos. No preparo da solução de íons metálicos foram utilizados os mesmos reagentes da rota I.

Foram preparadas duas soluções com razões de ferro e cobalto distintas. As razões utilizadas foram de 6 e 33% de cobalto em relação a concentração total de metal que foi de 0,3 $mol.L^{-1}$.

Após o tempo de imersão da resina na solução, a mesma foi filtrada e lavada com água destilada.

3.5.2.4 Coprecipitação em meio alcalino

Depois de filtrada, os carvões contendo os íons ferro e cobalto foram adicionados a 20 ml de uma solução previamente aquecida a 90 ℃, com uma

concentração de 0,03 mol.L $^{-1}$ de nitrato de potássio e 0,4 mol.L^{-1} de hidróxido de potássio. Essa mistura foi mantida sob leve agitação por durante 5 minutos. Aguardou-se o resfriamento do compósito que foi filtrado e lavado com água destilada.

Do mesmo modo com o que foi realizado com as resinas sulfonadas, para cada uma das porcentagens de cobalto este ciclo foi realizado quatro vezes.

Os compósitos obtidos, após os quarto ciclos, foram denominados de CAP6, CAP33, CAPOX6 e CAPOX33, de acordo com o respectivo percentual de cobalto e o tipo de carvão utilizado.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.6.1 Determinação da capacidade de troca iônica

A determinação da capacidade de troca iônica da resina modificada foi feita através da adaptação do método utilizado por Helfferich (1962).

Inicialmente a resina foi imersa em uma solução de ácido nítrico 1,0 mol.L^{-1}, por três horas, para protonar os grupos sulfônicos. Em seguida lavou-se a resina visando a retirada do excesso de ácido. Três alíquotas de 0,2 g de resina úmida foram pesada e secas em estufa a 70 °C para determinar o teor de sólido da mesma. Outra alíquota de 0,5 g da resina úmida foi pesada e imersa em 200 mL de uma solução de hidróxido de sódio por 24 horas. Após este período, foram retiradas três alíquotas de 20 ml da solução sobrenadante, as quais foram tituladas com ácido clorídrico 0,1 mol.L^{-1}. Todas as soluções foram previamente padronizadas.

A capacidade de troca iônica é dada pela equação 6:

$$CTI = \frac{(V_{NaOH}.[NaOH] - 10V_{HCl}.[HCl].100}{\%sólido.m_{resina}} \qquad \textbf{(6)}$$

Onde:

CTI= capacidade de troca iônica

V_{NaOH}= volume da solução de hidróxido de sódio colocada em contato com a resina;

[NaOH] = Concentração da solução de hidróxido de sódio padronizada;
V_{HCl} = Volume de ácido clorídrico utilizado na titulação;
[HCl] = Concentração da solução de ácido clorídrico padronizada;
m_{resina} = massa da resina úmida imersa na solução de hidróxido de sódio

3.6.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

Na obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras de copolímeros, copolímeros sulfonados e dos carvões ativados, antes e após a oxidação, foi utilizado um equipamento Bomem Michelson MB-Series Hartmann & Braun. Os copolímeros foram secos a 70 ºC, por 24 h. Foram diluídos em brometo de potássio, previamente seco a 150 ºC e pulverizados. Em seguida, as amostras de copolímeros foram prensadas em forma de pastilha sob pressão de 5 ton durante 5 min. Para as amostras de copolímeros, antes e após a sulfonação, foi utilizada a técnica de FTIR. Todos os espectros foram obtidos com 256 aquisições de varredura.

3.6.3 Caracterização morfológica das amostras obtidas

A avaliação qualitativa da sua estrutura morfológica das resinas purificadas foram caracterizadas com o auxilio de um microscópio ótico Olympus System modelo BX40. As amostras secas foram dispostas em lâminas de vidro e posicionadas no campo óptico das lentes objetivas.

3.6.4 Caracterização da estrutura porosa

Em cada análise foi utilizada uma massa de 0,2 a 0,3 g de cada amostra. A área superficial específica (S_{BET}), a área de microporos (S_{mic}) o volume total de poros (V_p) e a distribuição de tamanho de poros foram determinados por meio de dados de adsorção de nitrogênio a diferentes pressões relativas na temperatura do nitrogênio líquido, em um aparelho automático de adsorção física (Micromeritics ASAP-2010).

A área específica foi calculada com o auxílio da equação 7,de acordo com a teoria de BET (WEBB ; ORR, 1997):

$$\frac{P}{a(P_0 - P)} = \frac{1}{a_m C} + \left(\frac{C-1}{a_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \right) \quad \textbf{(7)}$$

Onde:

a = quantidade de nitrogênio adsorvido a temperatura T (mmol g^{-1});

a_m = quantidade necessária de nitrogênio para cobrir a superfície do adsorvente com uma monocamada;

P_0 = pressão de saturação do nitrogênio líquido;

P = pressão atmosférica reduzida;

C = constante do sistema.

O volume total de poros, o diâmetro médio dos poros e a distribuição de tamanho de poros foram determinados pelo método BJH (WEBB; ORR, 1997).

3.6.5 Análise por difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos pelo método do pó, utilizando um difratômetro Shimadzu, modelo DRX6000. O comprimento de onda da radiação X usada é de 0,1541nm, o que corresponde à emissão Kα de um alvo de cobre.

A partir dos difratogramas obtidos foi possível determinar a estrutura cristalina do material, por meio da posição e intensidade relativa dos picos registrados e da equação 8, que é a equação de Bragg:

$$\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad \textbf{(8)}$$

Onde:

λ = comprimento de onda da radiação X incidente;

d= distância interplanar do retículo cristalino do material;

θ = ângulo de incidência da radiação X

A amostra foi aderida em um porta amostra antireflectivo, com auxilio de graxa de silicone, e levada ao equipamento, onde foi analisada de 10° a 80°.

Além da identificação da estrutura cristalina, a difração de raios X também permite calcular o tamanho médio dos cristais sintetizados. Para esse cálculo, deve-se usar a equação de Scherrer (CULITTY, 1978):

$$D_m = \frac{0{,}9\lambda}{B\cos\theta_B} \qquad \textbf{(9)}$$

Onde:

D_m = 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 para o pico de maior intensidade.

É necessário notar ainda que, a largura à meia altura observada no pico de difração inclui fontes adicionais de alargamento, provenientes do arranjo experimental e instrumentação utilizada. Esse alargamento pode ser subtraído utilizando-se um padrão, e usando a seguinte equação no lugar de B na equação de Scherrer (CULITTY, 1978):

$$B^2 = B^2_{amostra} - B^2_{padrão} \qquad \textbf{(10)}$$

Onde:

B = largura à meia altura corrigida;

$B_{amostra}$ = largura à meia altura observada no difratograma da amostra;

$B_{padrão}$ = largura à meia altura observada no difratograma do padrão.

3.6.6 Análise por espectroscopia Mössbauer

Para obtenção dos espectros de Mössbauer dos compósitos preparados, utilizou-se um espectrômetro de Mössbauer MR-360 Wissel, tendo cobalto-57 (57Co) como fonte de raios-γ. Foram utilizadas aproximadamente 100 mg de cada amostra para obtenção dos espectros, que foram realizados à temperatura ambiente e a temperatura do nitrogênio líquido.

Os parâmetros de Mössbauer, isto é, deslocamento isomérico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ) e campo magnético efetivo (He) foram calculados a partir dos ajustes realizados nos espectros, e tiveram o ferro-57 (57Fe) como referência (GREENWOOD, 1971).

Todas as análises foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de Brasília (UnB).

3.6.7 Determinação de cobalto e ferro por espectrometria de absorção atômica em chama

Para se obter o teor de metais nos compósitos sintetizados, pesou-se 0,0100 g de amostra e, em seguida, adicionou-se 3 cm^3 de ácido clorídrico (HCl). Essa mistura foi aquecida por aproximadamente 10 min. Depois de resfriada, a mistura foi filtrada em funil de vidro sinterizado, sendo lavada quatro vezes com água destilada. Todo o eluente foi recolhido em um balão de 100 cm^3, que teve seu volume completado com água destilada. A solução, assim obtida, foi analisada em um espectrômetro de absorção atômica em chama Perkin-Elmer 306.

3.6.8 Avaliação do desempenho dos catalisadores

A avaliação do desempenho dos catalisadores foi conduzida em um microreator de leito fixo contendo 0,300 g de amostra. O microreator é constituído em aço inox 316. Em seu interior há uma peneira de aço inox de 200 mesh com diâmetro interno de 1,0 cm. O reator, contendo a amostra, foi aquecido num forno, sob fluxo de nitrogênio de 85 $mL.min^{-1}$, até a temperatura de 530 ºC. Uma vez atingida à temperatura de reação o fluxo de nitrogênio foi desviado para o saturador contendo etilbenzeno a 77 ºC. A mistura gasosa, constituída por etilbenzeno e nitrogênio foi introduzida em uma 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 condensador e de 30 em 30 minutos a fase orgânica presente no efluente foi analisada por cromatografia gasosa, num aparelho CG-37, munido de uma

coluna carbowax 5% em cromosorb e um detector de ionização de chama. As avaliações foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia. A Figura 3.6 apresenta um esquema do sistema utilizado para a realização da avaliação catalítica.

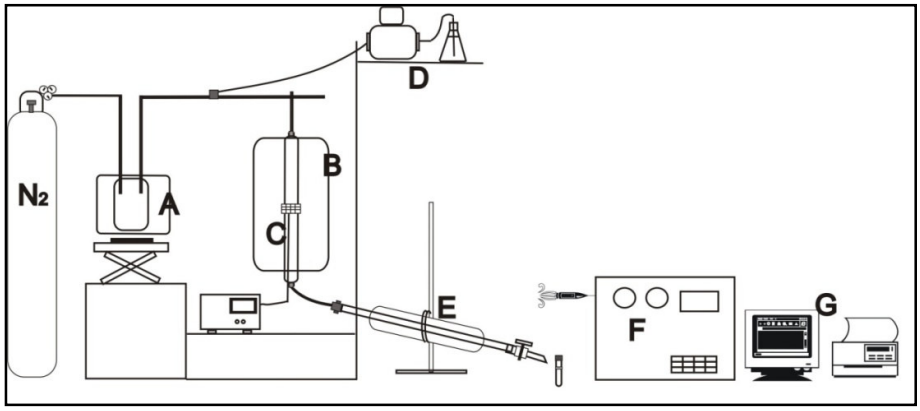


Figura 3.6 - Esquema do sistema utilizado na avaliação catalítica dos catalisadores. A: Saturador do etilbenzeno; B: Forno de reação; C: Reator contendo o catalisador; D: Bomba peristáltica; E: Condensador para a coleta dos produtos; F: Cromatógrafo à gás; G: Computador para coleta dos dados da cromatografia.

O desempenho dos catalisadores foi avaliado de acordo com dois parâmetros: conversão e seletividade. 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 avalia o quanto a reação foi seletiva a produzir o estireno, que é produto esperado para a reação. Tais parâmetros podem ser expressos pelas equações 11 e 12:

$$\text{Conversão} = \%C = \frac{\%EB_{alimentado} - \%EB_{residual}}{\%EB_{alimentado}} \qquad \textbf{(11)}$$

$$\text{Seletividade} = \%S = \frac{\%ES_{produzido}}{\%EB_{alimentado} - \%EB_{residual}} \qquad \textbf{(12)}$$

Onde:

EB= Etilbenzeno

ES= Estireno

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização deste trabalho.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO ESTIRENO DIVILBENZENO E DO COPOLÍMERO SULFONADO

A polimerização realizada neste trabalho foi estudada anteriormente por Rabelo e Coutinho (1994), os quais avaliaram a formação da estrutura porosa do material em função da mistura de diluentes (tolueno e heptano), do grau de diluição e a proporção de agente reticulante (divinilbenzeno). Tendo em vista a obtenção de um copolímero de estireno e divinilbenzeno (Sty-DVB) com uma maior resistência a colapsos da estrutura porosa, utilizou-se uma proporção elevada de agente reticulante e um alto grau de diluição dos monômeros. A resistência ao colapso era necessária porque a resina seria submetida a uma modificação química e uma série de tratamentos térmicos. Além disso, essa metodologia se mostrou eficiente em produzir copolímeros com propriedades texturais relevantes e com aplicabilidade para a produção de carvões ativados em outros trabalhos (BARBOSA, 2007; OLIVEIRA, 2007).

Da polimerização realizada obteve-se um material em forma de esferas opacas brancas. Foram obtidas pérolas com diferentes faixas de tamanho, porém, a faixa utilizada neste trabalho foi a que teve o melhor rendimento, com partículas variando de 125 a 250 μm. A quantidade de copolímero na faixa utilizada foi de aproximadamente 82% da massa de monômeros utilizada na síntese. A Figura 4.1 apresenta uma imagem representativa do copolímero de estireno e divilbenzeno obtida por microscopia óptica.

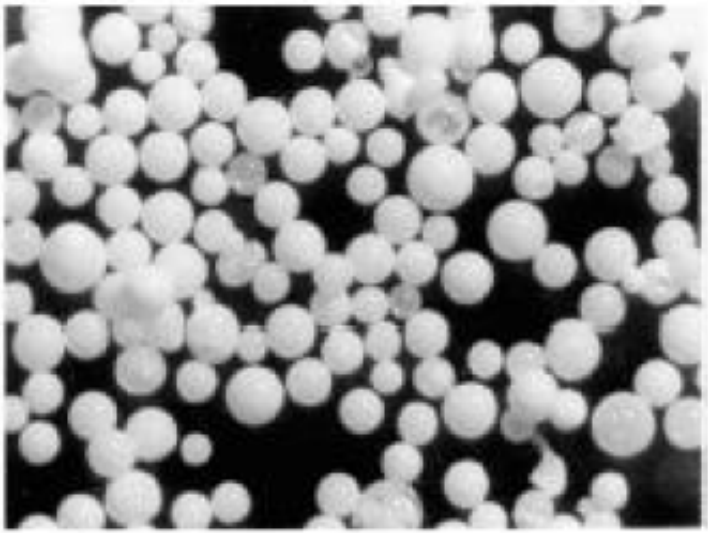


Figura 4.1 - Micrografia óptica (aumento de 40 vezes) das microesferas do copolímero de estireno e divinilbenzeno.

O espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero de estireno e divinilbenzeno (Figura 4.2) apresentou 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 CH_2, respectivamente. Notou-se, ainda, a presença de banda devido à deformação angular da ligação C-H do alceno em 1490 cm^{-1} e do alcano em 1024 cm^{-1} no plano, além de uma absorção em 710 cm^{-1} atribuída à deformação angular da ligação =CH fora do plano (OLIVEIRA, 2007).

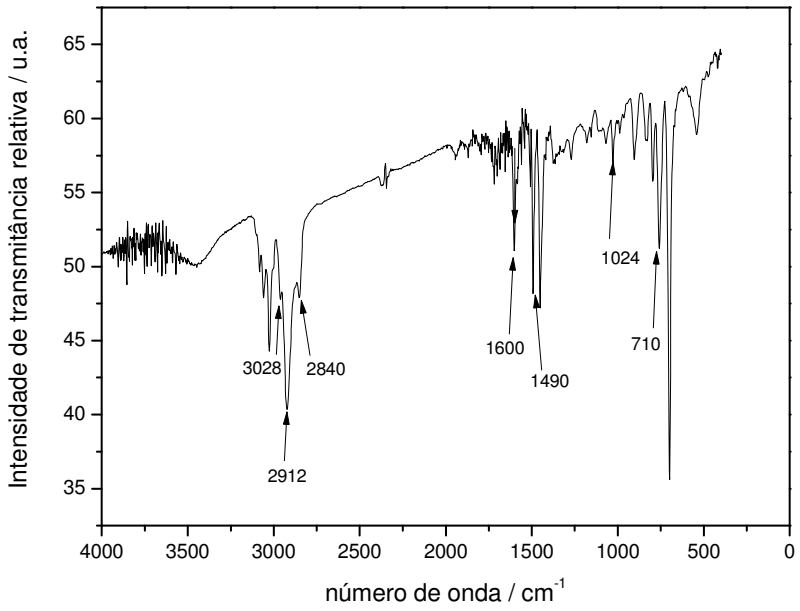


Figura 4.2. Espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero de estireno e divinilbenzeno.

Durante o processo de sulfonação, foi possível notar uma alteração na coloração das pérolas do copolímero. Estas passaram de branco a uma tonalidade marrom, indicando que a reação de sulfonação já se processava nas perólas.

A adição de dicloroetano após meia hora de reação tinham como principal função, fazer com que a reação de sulfonação ocorresse no interior dos poros fixos, na superfície externa do suporte, bem como na matriz polimérica inchada (COUTINHO; REZENDE, 2001). A capacidade de troca iônica da resina sulfonada foi de 6,44 mmol.g^{-1}. A Figura 4.3 apresenta uma imagem representativa do copolímero de estireno e divilbenzeno sulfonado obtida por microscopia óptica.

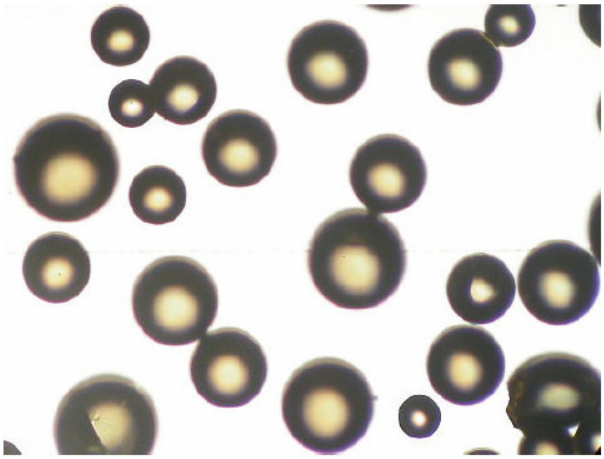


Figura 4.3. Micrografia óptica (aumento de 40 vezes) das microesferas do copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado.

A Figura 4.4 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado. Podem ser observadas as mesmas bandas características do copolímero puro e bandas em 3425 cm^{-1}correspondentes ao estiramento da ligação OH do grupo hidrofílico -SO_3H e ao estiramento simétrico de ligação -S=O em 1217 a 1169 cm^{-1}, confirmando que a modificação química realizada (OLIVEIRA et al, 2005).

Na Tabela 4.1 são apresentadas as propriedades texturais do copolímero puro e do copolímero sulfonado. O copolímero sintetizado apresentou área superficial específica S_{BET}= 690 $m^2.g^{-1}$. Este alto valor de área está relacionado com o fato da resina ser reticulada e ter elevada porosidade, consequências estas da razão entre os monômeros, do grau de diluição e da razão de diluentes utilizados durante a polimerização. Já a resina sulfonada apresentou área superficial específica S_{BET}= 586 $m^2.g^{-1}$. A análise indica também uma redução no volume de poros de 1,35 $cm^3.g^{-1}$ na resina pura para 1,21 $cm^3.g^{-1}$ na resina sulfonada. Essa redução na área superficial específica está relacionada com o colapso dos poros durante o processo de sulfonação. Este mesmo efeito propicia o surgimento de microporos na resina sulfonada, indicando uma área de microporos de 24 $m^2.g^{-1}$.

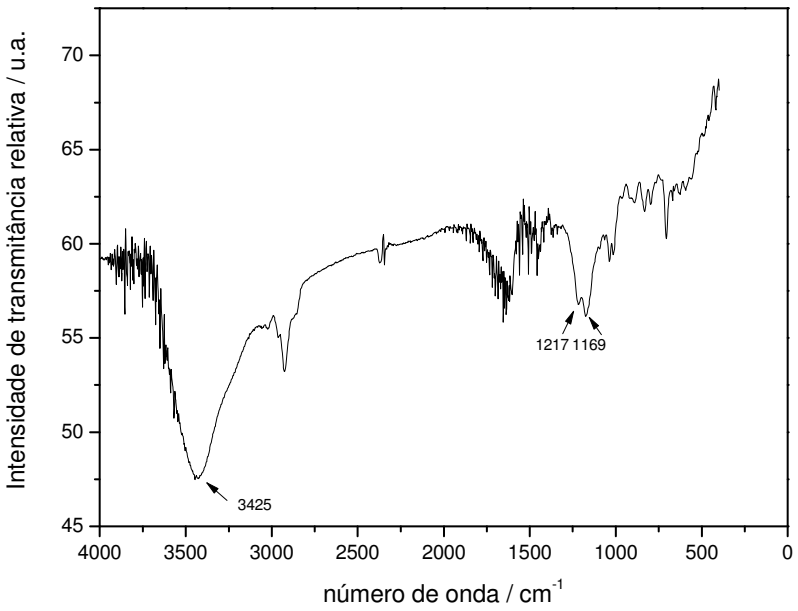


Figura 4.4. Espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado.

Tabela 4.1. Propriedades texturais do copolímero de estireno e divinilbenzeno e do copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado

Copolímero	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	S_{mic}($m^2.g^{-1}$)	V_p($cm^3.g^{-1}$)
Puro	689	0,1	1,35
Sulfonado	587	24	1,21

(S_{BET}= Área superficial especifica, S_{mic}= Área de microporos, V_p= volume de poros.)

Nas Figuras 4.5 e 4.6 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o copolímero antes da modificação química e após a modificação química. As isotermas de ambos os materiais são identificadas como sendo do tipo IV, típicas de materiais macroporosos e mesoporosos, em que acontece adsorção em multicamada (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

A histerese presente em ambas isotermas evidencia também a ocorrência de condensação capilar. Segundo a IUPAC, a histerese presente em ambas as isotermas é do tipo H1. Esta é característica de materiais com

poros regulares, de formato cilíndrico ou poliédrico e com as extremidades abertas.

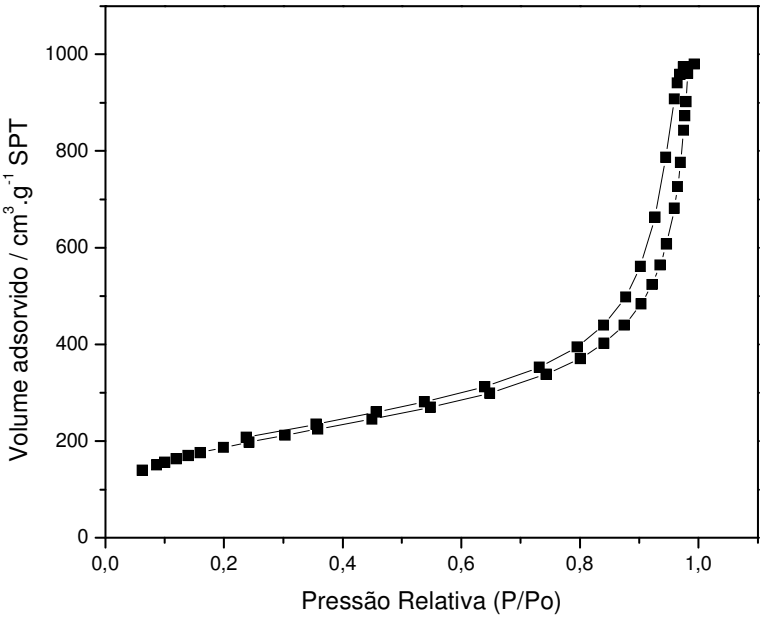


Figura 4.5. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196ºC do copolímero de estireno e divinilbenzeno.

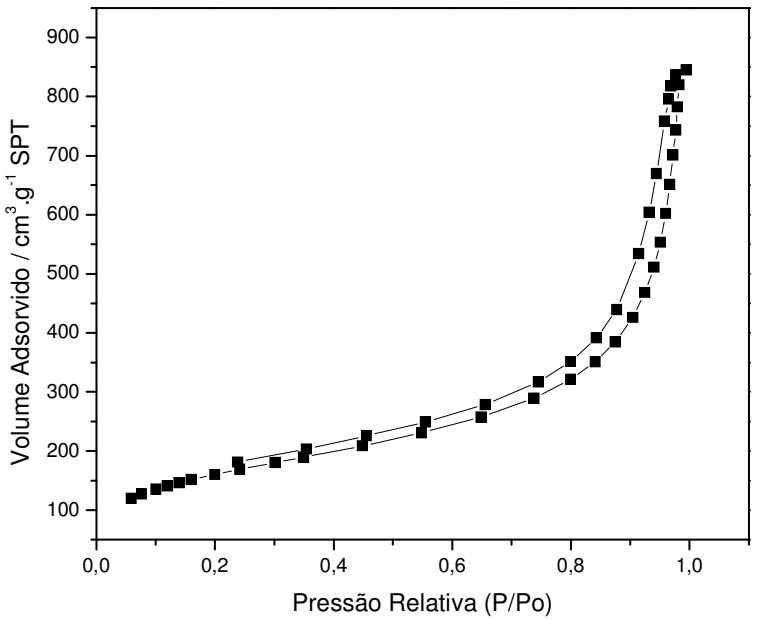


Figura 4.6. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196ºC do copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado.

A diferença entre as duas isotermas está no volume total de nitrogênio adsorvido durante a análise. No copolímero sulfonado há uma redução do volume se comparado com o copolímero puro. Tal fato esta relacionado com a redução da área e do volume dos poros já apresentado, e que ocorre pelo colapso dos poros causado pela sulfonação.

As curvas de distribuição de poros do copolímero e do copolímero sulfonado apresentadas na Figura 4.7, reforçam que ocorreu um colapso nos poros, em especial na região de diâmetro entre 20 e 40 nm.

Na Figura 4.8 estão os difratogramas de raios X do copolímero e do copolímero sulfonado. Podemos observar que ambos apresentam um halo amorfo, característico de materiais não cristalinos. Os difratogramas do copolímeros foram utilizados para se acompanhar o processo de adsorção e coprecipitação dos íons que serão apresentados na seção seguinte.

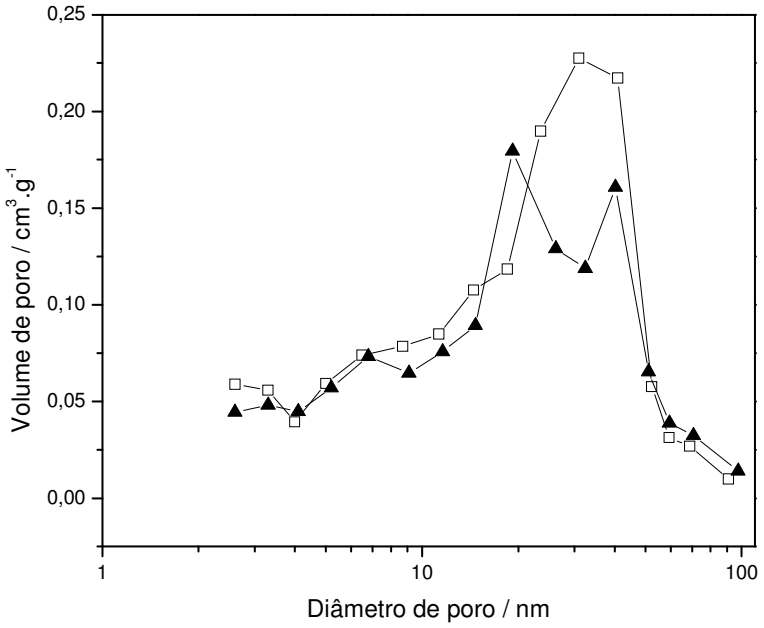


Figura 4.7. Curvas de distribuição de tamanho de poros do copolímero de estireno e divinilbenzeno (□) e do copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado (▲).

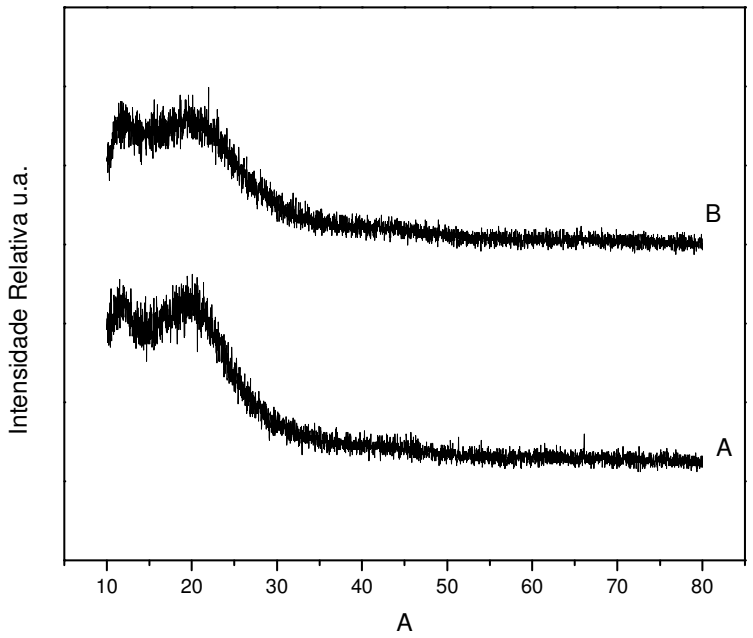


Figura 4.8. Difratogramas de raios X do copolímero de estireno e divinilbenzeno (A) e do copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado (B).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS

4.2.1 Caracterização dos materiais obtidos pela Rota I

Durante os ciclos de carga e coprecipitação dos metais, o material sofreu novas alterações em sua coloração, ficando ao final dos quatro ciclos, com cor preta. Neste ponto, utilizando-se se um imã verificou-se também que o material estava magnético. Os materiais sintetizados por essa rota permaneceram magnéticos em todos os intermediários relativos aos tratamentos térmicos, ativação e também após a avaliação catalítica. A Figura 4.9 apresenta as imagens das amostras submetidas a ação de um imã.

Figura 4.9 Comportamento magnético do copolímero sulfonado e das amostras após os quatro ciclos de carga/coprecipitação, tratamento térmico a 250ºC, carbonização, ativação e após o teste catalítico.

4.2.1.1 Determinação de ferro e cobalto por espectroscopia de absorção atômica

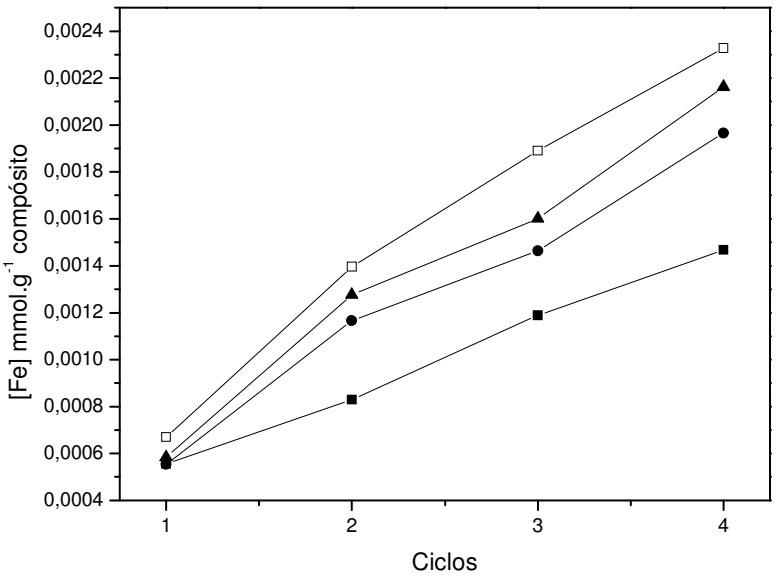
Os teores de ferro e cobalto adsorvidos nas resinas sulfonadas (PS) após os quatro ciclos estão registrados na Tabela 4.2. Ela evidencia que a proporção final encontrada é diferente da proporção com que foram preparadas as soluções para efetuar a incorporação e coprecipitação dos íons.

Tabela 4.2. Resultado da análise de espectroscopia de absorção atômica para os compósitos após o 4º ciclo de incorporação e coprecipitação.

Amostra	[Fe] / $mmol.g^{-1}$	[Co] / $mmol.g^{-1}$	% Co Esperada	% Co Experimental
PS 3	2,328	0,027	3	1,2
PS 6	2,162	0,075	6	3,4
PS 15	1,966	0,096	15	4,7
PS 33	1,468	0,335	33	18,6

([Fe]= Concentração de Ferro no compósito, [Co]= Concentração de Cobalto no compósito, %Co Esperada= percentual de cobalto em relação ao total de metal na solução estoque, % Cobalto experimental = percentual de cobalto em relação ao total de metal no compósito.)

As Figuras 4.10 e 4.11 evidenciam que a cada ciclo de incorporação/coprecititação há um aumento considerável na adsorção dos íons pela resina. Isso confirma que a repetição dos ciclos é efetiva e poderia ser realizada mais vezes de acordo com a necessidade e a quantidade de óxido metálico que se desejasse agregar a resina. TAVARES FILHO e colaboradores (2004) evidenciaram que isso ocorre porque após a imersão da resina na solução alcalina oxidante (última etapa de um ciclo de carga/coprecipitação), os grupos sulfônicos podem novamente incorporar íons e que esse processo é limitado pelo volume total de poros do copolímero.



Figuraz 4.10. Teor de ferro total incorporado/coprecipitado no copolímero sulfonado durante os quatro ciclos para as amostras PS3 (□), PS6 (▲), PS15 (●) e PS33 (■).

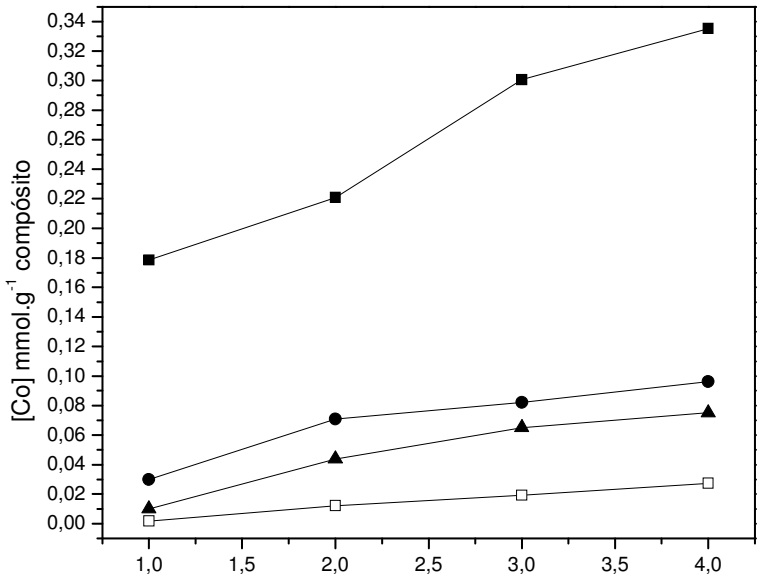


Figura 4.11. Teor de cobalto incorporado/coprecipitado no copolímero sulfonado durante os quatro ciclos para as amostras PS3 (□), PS6 (▲), PS15 (●) e PS33 (■).

Após os tratamentos térmicos e ativação dos carvões analisou-se novamente os materiais para determinar os teores de ferro e cobalto presentes nos catalisadores que foram utilizados nas avaliações catalíticas. Isso foi feito, por que os processos de carbonização e ativação levam a uma redução na massa dos compósitos, o que acarreta em um aumento da concentração dos metais. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.3.

Pode-se observar que além da concentração total de metal ter aumentado consideravelmente devido as perdas de massa da matriz de carbono, há também uma maior aproximação do percentual de cobalto real em relação ao percentual de cobalto esperado.

Tabela 4.3. Resultado da análise de espectroscopia de absorção atômica para os catalisadores após a carbonização e ativação

Amostra	[Fe] / $mmol.g^{-1}$	[Co] / $mmol.g^{-1}$	% Co Esperada	% Co Experimental
PS 3 ATV	5,753	0,153	3	2,60
PS 6 ATV	4,426	0,250	6	5,36
PS15 ATV	3,909	0,530	15	11,94
PS 33 ATV	1,658	0,995	33	37,52

([Fe]= Concentração de Ferro no carvão, [Co]= Concentração de Cobalto no carvão, %Co Esperada= percentual de cobalto em relação ao total de metal na solução estoque, % Cobalto experimental = percentual de cobalto em relação ao total de metal no cavão.)

4.2.1.2 Caracterização por difração de raios X

Os materiais preparados foram acompanhados por difração de raios X em todas as etapas de síntese. Isso permitiu evidenciar uma série de alterações que ocorrem no material durante os ciclos de incorporação/precipitação, durante os tratamentos térmicos, a ativação dos carvões e após a utilização do catalisador no teste catalítico.

Nas Figuras de 4.12 a 4.15 temos os difratogramas do 1º ao 4º ciclo para cada uma das razões de cobalto utilizadas em relação ao ferro durante o processo de incorporação e coprecipitação dos metais no copolímero. Neles, pode-se observar que seqüência dos ciclos vai definindo melhor a estrutura cristalina do compósito, provavelmente pelo aumento de óxido adsorvido na resina. Podemos observar que os picos característicos têm sua intensidade aumentada com o número de ciclos e que o halo amorfo é reduzido também. O mesmo comportamento aparece em todas as razões ferro e cobalto.

Os difratogramas do 4º ciclo de cada compósito evidenciam em seus perfis, picos característicos de magnetita com os planos (220), (311), (400) e (440), respectivamente em 30,08°, 35,44°, 43,06° e 62,58°. Além disso, pode-se perceber que a quantidade de cobalto utilizada na preparação dos compósitos não influenciou no comportamento dos difratogramas, não aparecendo outras fases cristalinas devido a sua adição. Isso ocorre porque os planos e os ângulos da magnetita e da ferrita são muito próximos, devido principalmente à proximidade no tamanho do raio atômico entre o cobalto e o ferro.

E ainda, os difratogramas dos compósitos evidenciam uma cristalinidade bem definida, diferente da apresentada por Morais et al (2007), o qual também incorporou óxidos de ferro e cobalto ao copolímero de estireno e divinilbenzeno não-sulfonado. Os óxidos sintetizados nos poros da resina não sulfonada mostravam halos amorfos em seus difratogramas. Assim a melhor definição da cristalinidade dos óxidos preparados em nosso trabalho pode ser explicada pelo fato do copolímero utilizado ter sido sulfonado, facilitando a penetração de soluções aquosas nos poros do copolímero e, consequentemente, o processo de formação da rede cristalina dos óxidos.

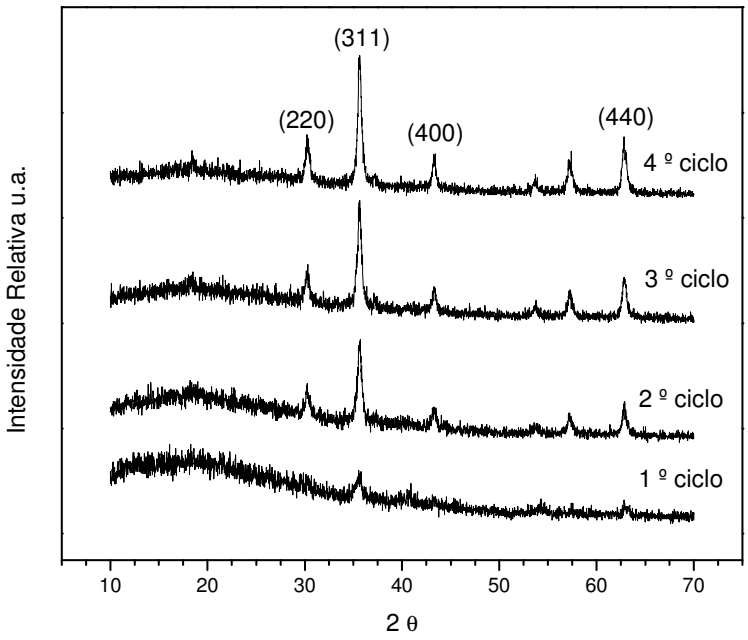


Figura 4.12. Difratogramas de raios X dos ciclos de incorporação e coprecipitação dos metais no compósito PS 3.

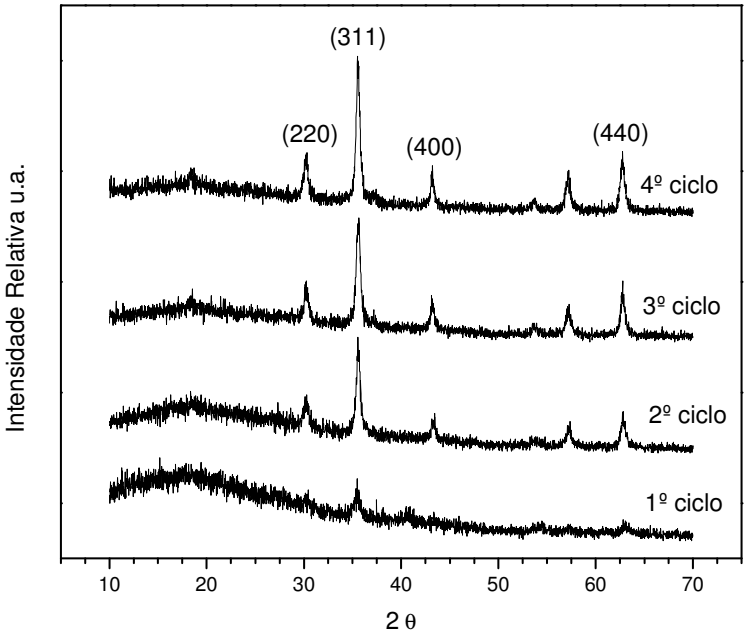


Figura 4.13 Difratogramas de raios X dos ciclos de incorporação e coprecipitação dos metais no compósito PS 6.

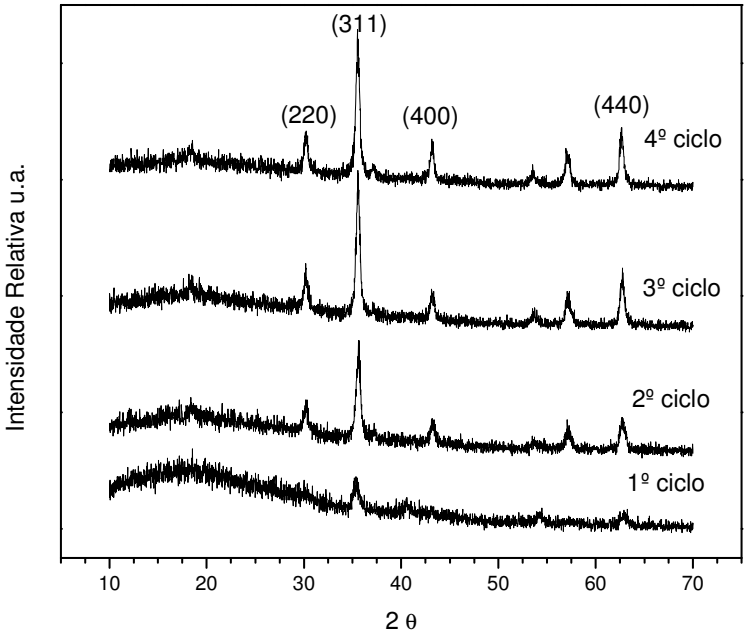


Figura 4.14 Difratograma de raios X dos ciclos de incorporação e coprecipitação dos metais no compósito PS 15.

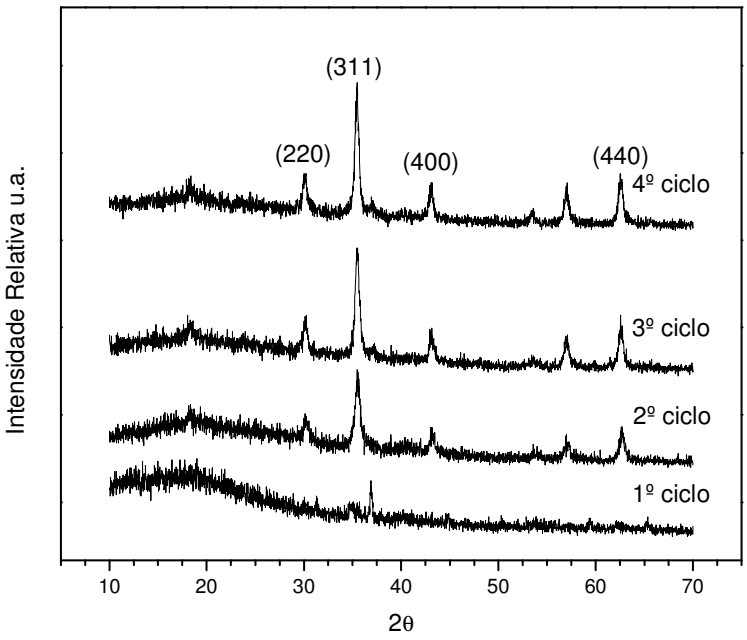


Figura 4.15. Difratogramas de raios X dos ciclos de incorporação e coprecipitação dos metais no compósito PS 33

A Figura 4.16 apresenta os difratogramas dos compósitos com quatro ciclos de carga/coprecipitação com diferentes razões Fe/Co após o tratamento térmico a 250 ℃ em atmosfera de ar. Percebemos neles que nesta temperatura não há alterações significativas na estrutura cristalina dos compósitos.

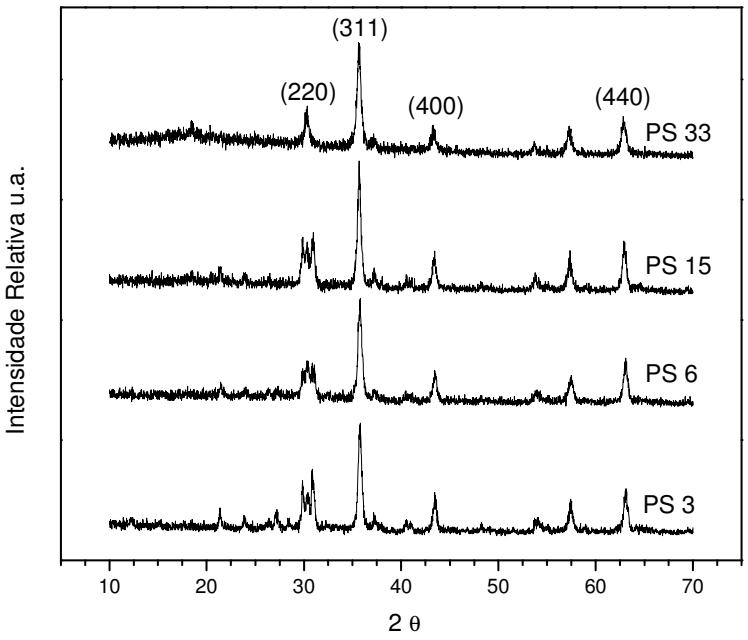


Figura 4.16. Difratogramas de raios X dos compósitos PS3, PS 6, PS15 e PS33 após tratamento térmico a 250 ºC em atmosfera de ar.

Na Tabela 4.4 são apresentados os diâmetros médios das partículas de óxidos nos compósitos, determinados pela equação de Scherrer. Observa-se que o diâmetro médio das partículas de óxidos nos compósitos aumenta nos primeiros ciclos devido ao processo de nucleação e crescimento da partícula. A partir do terceiro ciclo se mantém praticamente constante, não sofrendo grandes alterações com o tratamento térmico a 250 ºC.

Tabela 4.4 Diâmetro médio das nanopartículas de óxidos durante os ciclos de incorporação/ coprecipitação e com o tratamento térmico a 250 ºC.

Amostra	D / nm	Amostra	D / nm
PS3 (1º Ciclo)	8	PS15 (3º Ciclo)	20
PS3 (2º Ciclo)	17	PS15 (4º Ciclo)	19
PS3 (3º Ciclo)	17	PS33 (1º Ciclo)	12
PS3 (4º Ciclo)	17	PS33 (2º Ciclo)	14
PS6 (1º Ciclo)	13	PS33 (3º Ciclo)	17
PS6 (2º Ciclo)	18	PS33 (4º Ciclo)	19
PS6 (3º Ciclo)	16	PS3 250 ºC	21
PS6 (4º Ciclo)	20	PS6 250 ºC	19
PS15 (1º Ciclo)	11	PS15 250ºC	20
PS15 (2º Ciclo)	16	PS33 250ºC	18

Já na Figura 4.17 são apresentados os difratogramas de raios X dos compósitos após a carbonização. Os difratogramas apresentam picos não observados antes da carbonização que foram atribuídos a fase de ferro metálico com planos (110) e (200) e respectivamente em 44,72° e 65,04°. A presença do ferro metálico ocorre devido às reações de redução que ocorrem durante as etapas de carbonização. Essa redução ocorre devido às elevadas temperaturas e à conversão da estrutura polimérica em carvão que apresenta uma atividade redutora pronunciada. Esse fenômeno pode ser evidenciado também enquanto se fazia a transferência deste material da cela de carbonização para a cela de ativação. O material entrava em combustão espontânea, em uma reação bastante exotérmica, característica da rápida oxidação de parte do ferro metálico quando entra em contato com a atmosfera oxidante.

Entretanto, no compósito PS33, a presença de ferro metálico não é tão pronunciada quanto nas outras amostras, e o difratograma se assemelha muito ao da magnetita. Isso ocorre porque nessa amostra a quantidade de ferro é muito inferior se comparada com os outros materiais. E como há uma percentual maior de cobalto o difratograma se aproxima dos difratogramas das ferritas ou magnetitas.

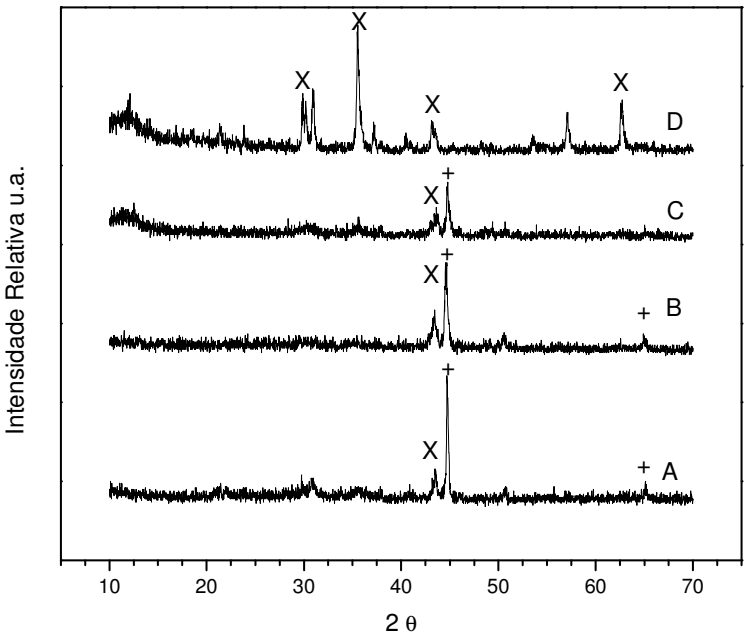


Figura 4.17. Difratogramas de raios X dos compósitos após tratamento a 900 ºC: (A) PS3; (B) PS6; (C) PS15 e (D) PS33. Magnetita ou ferrita (X), ferro metálico (+).

Já na Figura 4.18, que apresenta os difratogramas de raios X das amostras após a ativação do carvão com vapor de água, evidencia-se tanto o perfil das magnetitas característico dos compósitos antes da carbonização, bem como o sinal de ferro metálico. Isso ocorre devido a exposição do material a atmosfera oxidante com vapor de água utilizado no processo de ativação dos carvões, que oxida parte do ferro metálico que havia sido obtido após o processo de carbonização. 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 (OLIVEIRA; RANGEL, 2003).

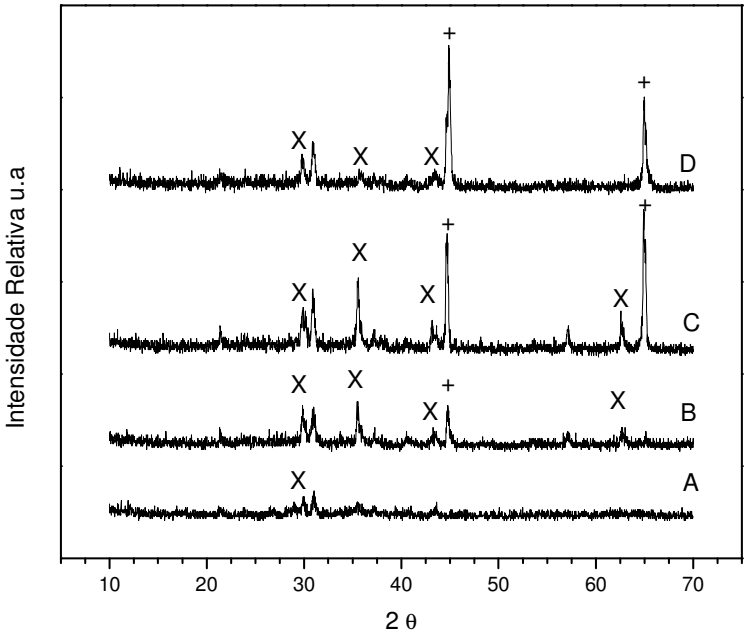


Figura 4.18. Difratogramas de raios X dos catalisadores: (A) PS3ATV; (B) PS 6ATV; (C) PS15ATV e (D) PS33ATV após a ativação com vapor de água. Magnetita ou ferrita(X), ferro metálico (+).

Após a avaliação catalítica dos catalisadores estes foram analisados novamente por difração de raios X, e os respectivos difratogramas são apresentados na Figura 4.19. Estes difratogramas evidenciam a permanência dos picos relativos a magnetita e a ferrita de cobalto em 30,08°, 35,44°, 43,06° e 62,58°. Porém, após a avaliação catalítica já não apresentam os picos relativos ao ferro metálico. Isso ocorre devido ao ambiente reacional onde se processa a reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno. Segundo Oliveira e Rangel (2003), as condições de temperatura e a utilização de vapor de água na reação levam a oxidação das espécies de Fe^{0} a Fe^{+3}. Devido a presença do carvão que é redutor pode ocorrer reações de redução do Fe^{3+} a Fe^{2+}, com a formação de magnetita.

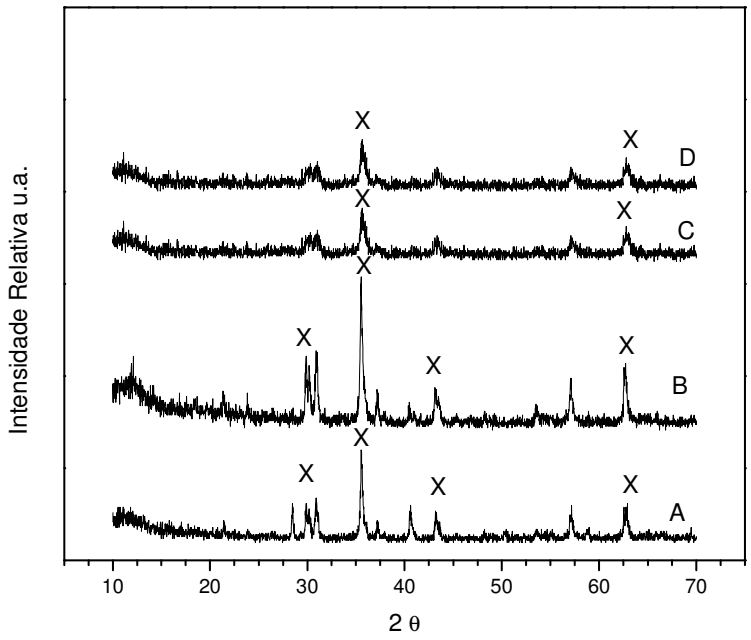


Figura 4.19. Difratogramas de raios X dos catalisadores após a avaliação catalítica: (A) PS3ATV; (B) PS 6ATV; (C) PS15ATV e (D) PS33ATV após a ativação com vapor de água. Magnetita ou ferrita(X).

4.2.1.3 Caracterização por espectroscopia Mössbauer

Medidas de espectroscopia de Mössbauer foram realizadas nos compósitos após os quatro ciclos de incorporação/coprecipitação e depois quando os mesmos passaram pelos tratamentos térmicos e o processo de ativação. Como a difração de raios X havia evidenciado a formação de uma fase de ferro metálico após os tratamentos e a ativação, foram utilizados espectros e parâmetros de Mössbauer para tornar mais evidente a formação destas espécies.

As Figuras 4.20 e 4.21 mostram, respectivamente, os espectros de Mössbauer a temperatura ambiente e a temperatura do nitrogênio líquido do compósito PS33. Todos os outros três compósitos apresentaram espectros com perfis semelhantes. Os espectros são característicos de ferritas, apresentado dois sextetos na temperatura ambiente relativos aos diferentes sítios dos átomos de ferro na rede cristalina (octaédricos e tetraédricos) (GREENWOOD,1971)

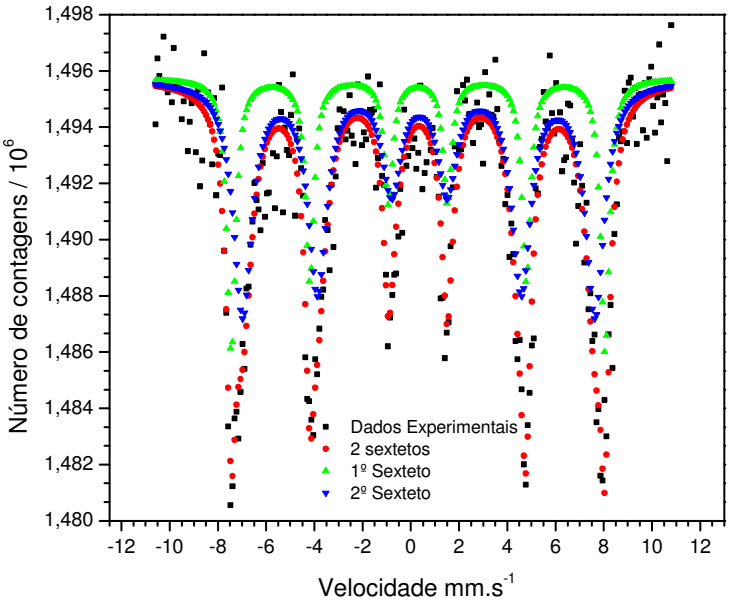


Figura 4.20. Espectro de Mössbauer à temperatura ambiente do compósito PS 33

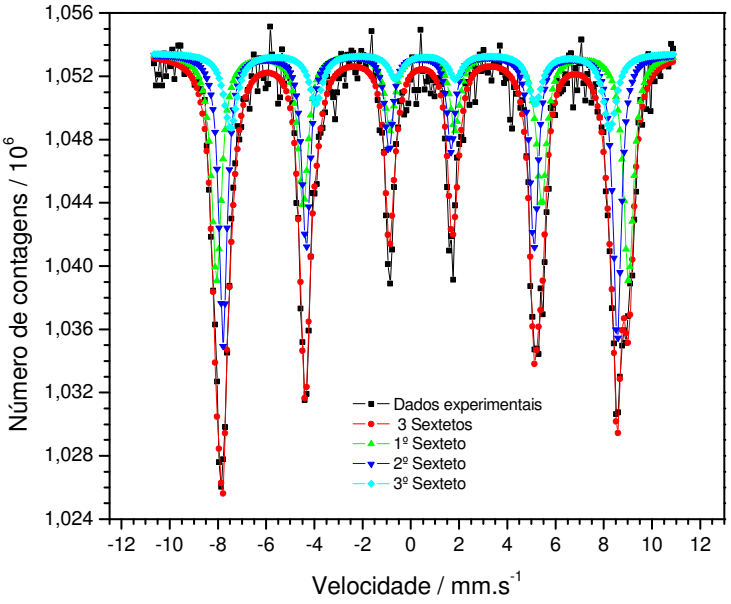


Figura 4.21. Espectro de Mössbauer à temperatura do nitrogênio líquido do compósito PS 33

Os parâmetros de Mössbauer, isto é, deslocamento isomérico (DI), desdobramento quadrupolar (DQ) e campo magnético efetivo (H_e), calculados a partir dos ajustes realizados nos espectros acima, são apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6. Os valores de DI mostram que o ferro está presente em dois estado de oxidação, +2 e +3. Os valores de DQ encontram-se próximos de zero, o que é uma característica de ferritas de estrutura espinélio (GREENWOOD, 1971). Além disso, os valores dos campos magnéticos efetivos observados são menores do que os das ferritas maciças, o que constitui outro indício da formação de magnetitas nanoestruturadas na matriz de copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado.

Tabela 4.5. Parâmetros de Mössbauer dos compósitos PS 3, PS 6, PS 15 e PS 33 à temperatura ambiente.

Compósito	1º Sexteto			2º Sexteto		
	DI /mm.s^{-1}	DQ/mm.s^{-1}	He / kOe	DI /mm.s^{-1}	DQ/ mm.s^{-1}	He / kOe
PS 3	0,30	0,02	485	0,53	-0,16	449
PS 6	0,32	0,07	484	0,56	-0,07	443
PS 15	0,34	0,05	484	0,40	-0,04	450
PS 33	0,30	0,01	482	0,34	-0,05	454

(DI = Deslocamento isomérico, DQ= Deslocamento quadrupolar, He= campo magnético efetivo.)

Tabela 4.6. Parâmetros de Mössbauer dos compósitos PS 3, PS 6, PS 15 e PS 33 à temperatura do nitrogênio líquido.

Compósito	1º Sexteto			2º Sexteto		
	DI /mm.s^{-1}	DQ/mm.s^{-1}	He / kOe	DI /mm.s^{-1}	DQ/ mm.s^{-1}	He / kOe
PS 3	0,39	0,00	509	0,91	- 0,81	464
PS 6	0,38	0,00	509	0,70	-0,27	484
PS 15	0,44	0,00	508	0,43	-0,10	473
PS 33	0,38	0,00	507	0,50	-0,22	488

(DI = Deslocamento isomérico, DQ= Deslocamento quadrupolar, He= campo magnético efetivo.)

As Figuras 4.22 e 4.23 mostram, respectivamente, os espectros de Mössbauer a temperatura ambiente e a temperatura do nitrogênio líquido do catalisador PS33ATV. Todos os outros três catalisadores apresentaram espectros com perfis semelhantes. Ambos apresentaram dois sextetos

característicos das ferritas, que já apareciam nos espectros antes do processo de carbonização e ativação. Porém, além dos sextetos, nestes espectros tem-se a presença de um dubleto. O dubleto indica que a fase contendo ferro é nanométrica e que apresenta comportamento superparamagnético tanto na temperatura ambiente como na temperatura do nitrogênio líquido (GREENWOOD, 1971)

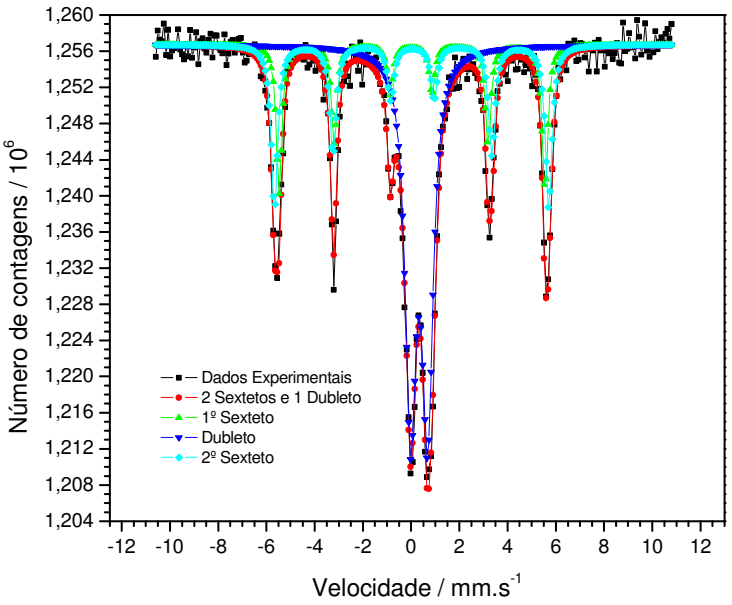


Figura 4.22 Espectro de Mössbauer à temperatura ambiente do catalisador PS 33ATV

Os parâmetros de Mössbauer, para a análise na temperatura ambiente e na temperatura do nitrogênio líquido, são apresentados nas Tabelas 4.7 e 4.8, respectivamente. Estes foram calculados a partir dos ajustes realizados nos espectros acima, e evidenciaram a presença de ferrita ou magnetita e outra fase de ferro, como já se havia mostrado pelos difratogramas de raios X dos catalisadores. Os valores de DI dos dubletos, muito próximos de zero, mostram que parte do ferro presente foi reduzida a ferro metálico. Além disso, há uma redução dos campos magnéticos efetivos observados nos compósitos, o que constitui outro indício da formação de partículas nanoestruturadas. (GREENWOOD, 1971)

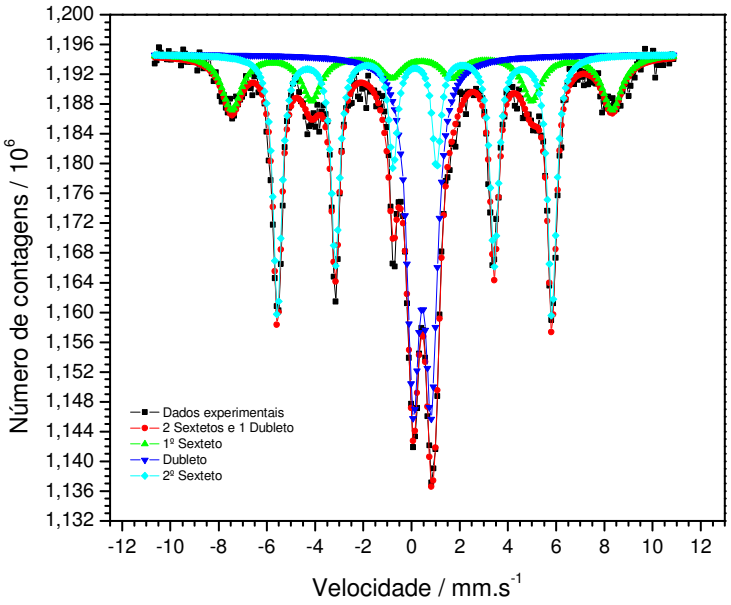


Figura 4.23. Espectro de Mössbauer à temperatura do nitrogênio líquido do catalisador PS 33ATV

Tabela 4.7. Parâmetros de Mössbauer dos catalisadores PS 3ATV, PS 6ATV, PS 15ATV e PS 33ATV à temperatura ambiente.

Catalisador	Dubleto			1º Sexteto			2º Sexteto		
	DI/ mm.s^{-1}	DQ/ mm.s^{-1}	He / kOe	DI / mm.s^{-1}	DQ/ mm.s^{-1}	He / kOe	DI / mm.s^{-1}	DQ/ mm.s^{-1}	He / kOe
PS 3ATV	0,00	0,00	333	0,32	0,67	-	-	-	-
PS 6ATV	0,01	0,00	339	0,33	0,65	-	0,66	-0,05	456
PS 15ATV	0,03	0,00	357	0,34	0,68	-	0,65	-0,07	454
PS 33ATV	0,02	0,03	342	0,33	0,70	-	-	-	-

(DI = Deslocamento isomérico, DQ= Deslocamento quadrupolar, He= campo magnético efetivo.)

Tabela 4.8. Parâmetros de Mössbauer dos catalisadores PS 3ATV, PS 6ATV, PS 15ATV e PS 33ATV à temperatura do nitrogênio líquido.

Catalisador	Dubleto			1º Sexteto			2º Sexteto		
	DI/ mm.s^{-1}	DQ/ mm.s^{-1}	He / kOe	DI / mm.s^{-1}	DQ/ mm.s^{-1}	He / kOe	DI / mm.s^{-1}	DQ/ mm.s^{-1}	He / kOe
PS 3ATV	0,10	0,00	343	0,42	0,73	-	0,28	0,06	256
PS 6ATV	0,12	0,01	348	0,43	0,71	-	0,67	-0,33	488
PS 15ATV	0,14	0,02	366	0,45	0,73	-	0,82	-0,96	476
PS 33ATV	0,13	0,01	354	0,45	0,75	-	0,39	0,00	473

(DI = Deslocamento isomérico, DQ= Deslocamento quadrupolar, He= campo magnético efetivo.)

4.2.1.4 Determinação da porosidade e da área superficial específica

Durante as etapas de síntese dos catalisadores, acompanhou-se o comportamento da área superficial especifica (S_{BET}), a área de microporos (S_{mic}) e o Volume de Poros (V_p). Isso permitiu evidenciar as alterações que ocorrem no material durante os ciclos de incorporação/precipitação, durante os tratamentos térmicos, a ativação dos carvões e após a utilização do catalisador no teste catalítico.

Na Tabela 4.9 são apresentados as propriedades texturais dos compósitos produzidos após o quarto ciclo de incorporação/coprecipitação. Neles há uma redução na área superficial específica e no volume dos poros, em relação ao copolímero sulfonado, devido à presença dos óxidos de ferro e de cobalto coprecipitados nas resinas. Estes passam a ocupar parcialmente os poros do copolímero, fazendo com que haja então uma redução significativa na área do material. Após os tratamentos térmicos a 250 ºC e a carbonização a 900 ºC, ocorrem novas reduções na área superficial específica e no volume de poros. Esses eventos, possivelmente estão relacionados com a presença dos

Tabela 4.9. Propriedades texturais dos compósitos PS3, PS6, PS15 e PS33 após o quarto ciclo e após a carbonização a 900 ºC.

Amostra	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	S_{mic}($m^2.g^{-1}$)	V ($cm^3.g^{-1}$)
PS 3	209	22	0,54
PS 6	200	20	0,54
PS 15	182	21	0,50
PS 33	186	16	0,50
PS 3 900ºC	63	0	0,09
PS 6 900ºC	99	32	0,26
PS 15 900ºC	68	3	0,29
PS 33 900ºC	51	2	0,24

(S_{BET}= Área superficial especifica, S_{mic}= Área de microporos, V_p= volume de poros.)

metais nos compósitos que são submetidos a tratamentos térmicos a altas temperaturas. Isso desencadeou fenômenos de sinterização e colapso dos poros (OLIVEIRA et al, 2008).

A Tabela 4.10 mostra as propriedades texturais dos catalisadores antes e após a sua avaliação na reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno. Nela evidencia-se que a área superficial específica dos catalisadores aumentou consideravelmente após o processo de ativação dos carvões, e que o volume de poros também acompanhou esse comportamento. Percebe-se também nos catalisadores finais, que tanto os valores de área superficial como de volume de poros, estão relacionados com a quantidade de metal que foi precipitada na resina, já que esta quantidade é determinante para o grau de colapso dos poros ou sinterização dos materiais.

É importante destacar que todos os catalisadores suportados produzidos têm área superficial específica e volume de poros maiores do que o catalisador comercial utilizado na reação, o qual não é suportado.

Observando-se as propriedades texturais após a reação, tanto dos catalisadores suportados, como do catalisador comercial, visualiza-se uma pequena redução tanto na área como no volume de poros de todos os catalisadores. Na reação, além da sinterização e do colapso dos poros, há a formação de coque, que se deposita na superfície e nos poros durante a reação (BARBOSA, 2007).

Tabela 4.10. Propriedades texturais dos catalisadores PS3ATV, PS6ATV, PS15ATV e PS33ATV e do catalisador comercial antes e após a avaliação catalítica.

Amostra	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	S_{mic}($m^2.g^{-1}$)	V ($cm^3.g^{-1}$)
Comercial	16	2	0,06
OS 3ATV	95	43	0,17
OS 6ATV	235	27	0,34
OS 15ATV	231	94	0,37
OS 33ATV	75	25	0,16
Comercial após	9	0,7	0,04
PS 3ATV após	52	0	0,05
PS 6ATV após	206	77	0,31
PS 15ATV após	220	29	0,38
PS 33ATV após	41	4	0,11

(S_{BET}= Área superficial especifica, S_{mic}= Área de microporos, V_p= volume de poros.)

As Figuras de 4.24 a 4.27 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 ºC dos catalisadores PS3 ATV, PS6 ATV, PS15 ATV, PS33 ATV antes e após a reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno. As isotermas dos catalisadores são identificadas como sendo do tipo IV.(ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

A histerese presente em ambas isotermas evidencia também a ocorrência de condensação capilar. Segundo a IUPAC, a histerese presente em todas as isotermas é do tipo H3. Esta é característica de materiais com formatos de cunha, cones ou placas paralelas. A histerese da isoterma do PS33 ATV, presente na Figura 4.27 é maior que a dos outros catalisadores e é associada com poros no formato de "pote de tinta" (GREEG; SING, 1982).

Em todas é possível se perceber que há uma redução no volume de nitrogênio adsorvido nos catalisadores após a avaliação catalítica. Isso esta relacionado com a redução da área superficial que é decorrente da sinterização e da deposição de coque durante a reação. Desta forma observa-se que a isoterma do catalisador PS15 ATV é praticamente idêntica antes e após a reação, fato ligado a pequena redução na área apresentado por este material.

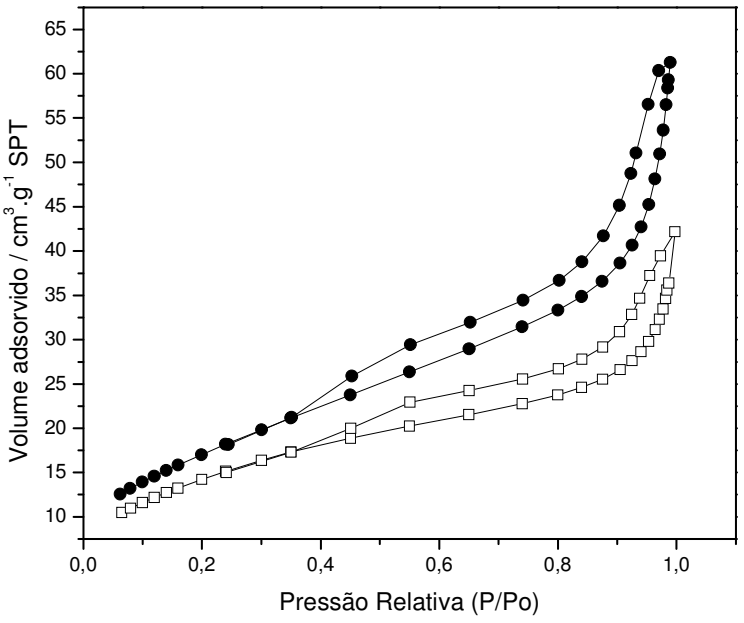


Figura 4.24. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196ºC do catalisador PS3 ATV antes (●) e após a reação (□).

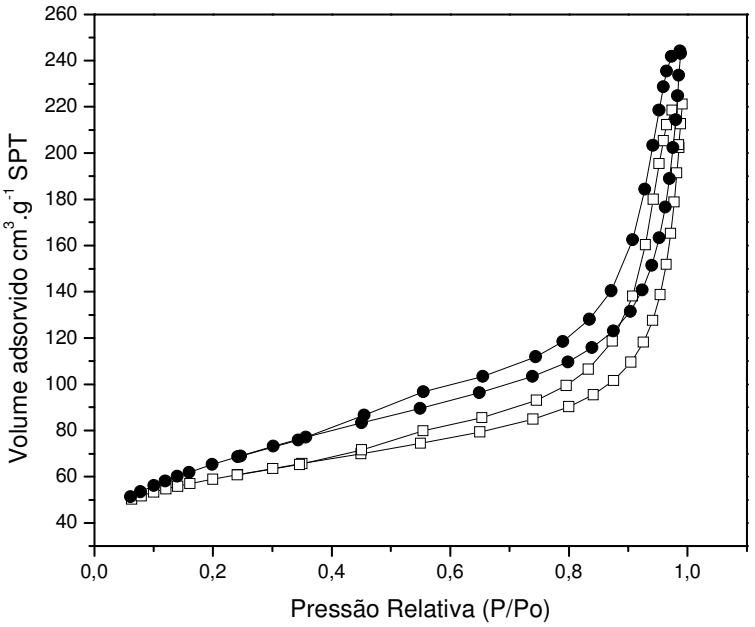


Figura 4.25. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196ºC do catalisador PS6 ATV antes (●) e após a reação (□).

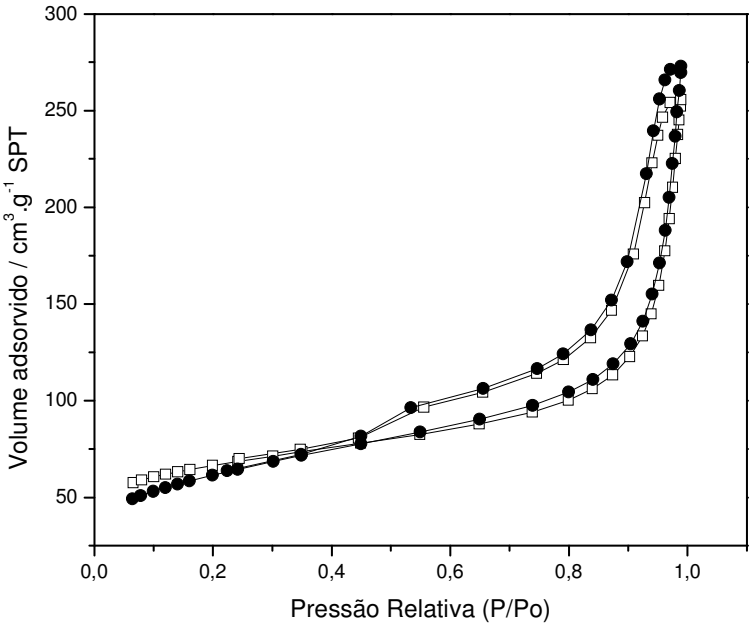


Figura 4.26. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196ºC do catalisador PS15 ATV antes (●) e após a reação (□).

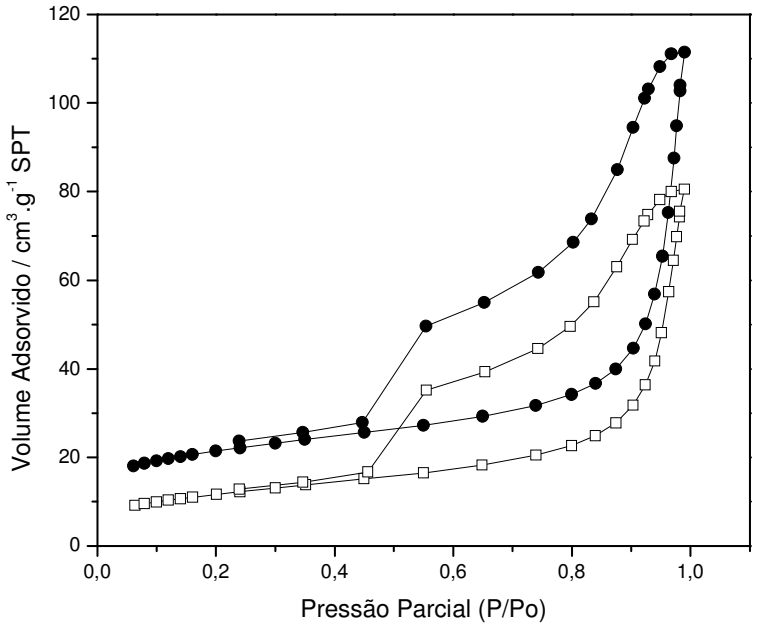


Figura 4.27. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196ºC do catalisador PS33 ATV antes (●) e após a reação (□).

As Figuras de 4.28 a 4.31 apresentam as curvas de distribuição de poros dos catalisadores PS3 ATV, PS6 ATV, PS15 ATV, PS33 ATV antes e após a reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno. Os catalisadores, mesmo após os processos de incorporação/coprecipitação dos metais, a série de tratamentos térmicos e a ativação, tiveram uma redução drástica no volume dos poros se comparados ao copolímero. Entretanto, mantiveram boa parte dos poros na mesma região de distribuição de poros do copolímero sintetizado, ficando os catalisadores com maior distribuição de poros na faixa de 10 a 40 nm.

As curvas têm um perfil semelhante antes e após a avaliação catalítica para cada um dos catalisadores. Reforçam ainda que ocorreu uma redução do volume dos poros dos catalisadores após a avaliação catalítica, evidenciando principalmente que há uma redução nos diâmetros médios dos poros, relacionado com a sinterização dos metais e com os depósitos de coque durante a reação.

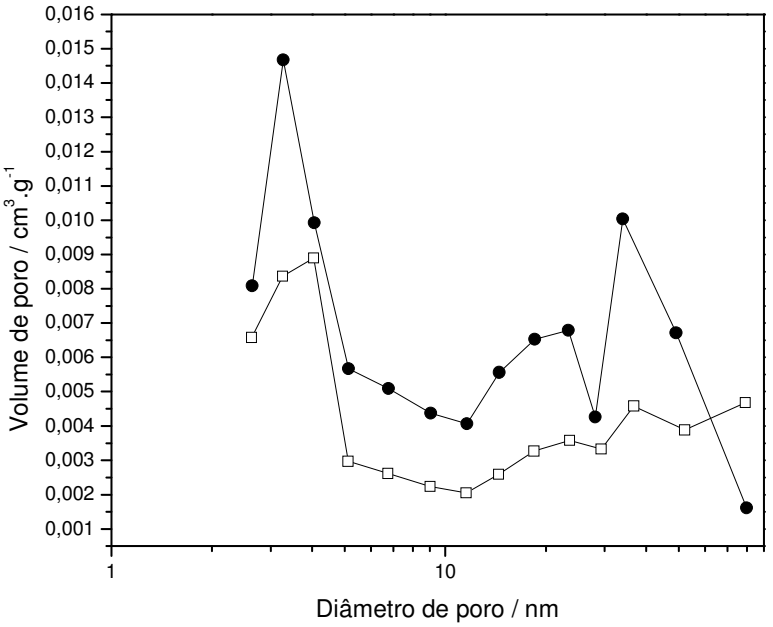


Figura 4.28. Curvas de distribuição de tamanho de poros do PS3 ATV antes (●) e após a reação (□).

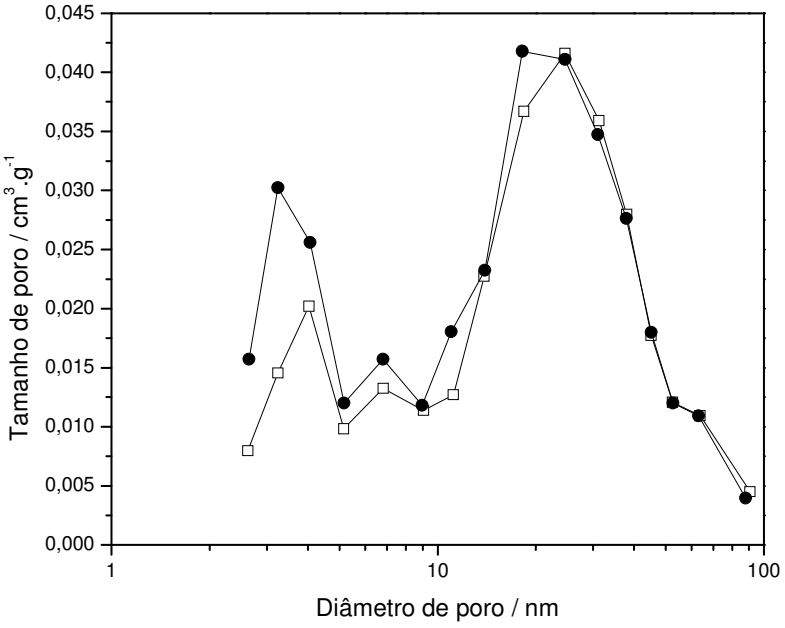


Figura 4.29. Curvas de distribuição de tamanho de poros do PS6 ATV antes (●) e após a reação (□).

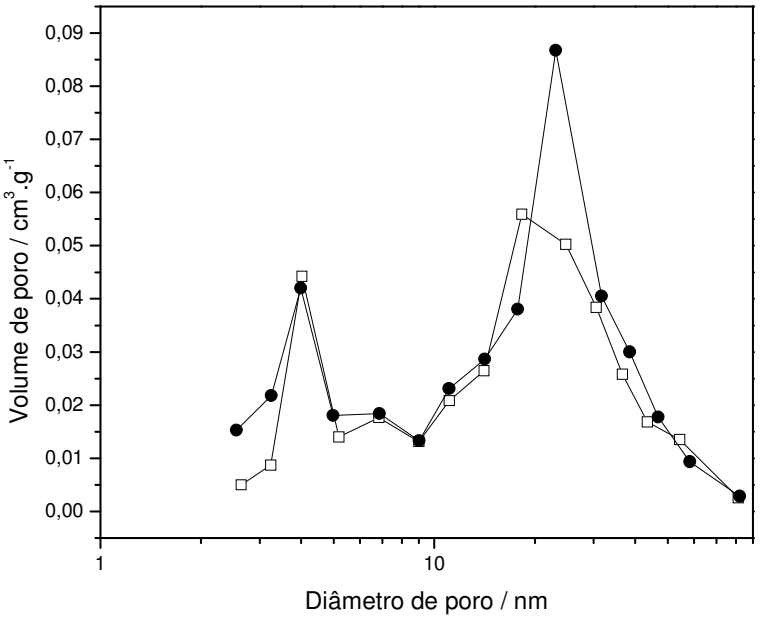


Figura 4.30. Curvas de distribuição de tamanho de poros do PS15 ATV antes (●) e após a reação (□).

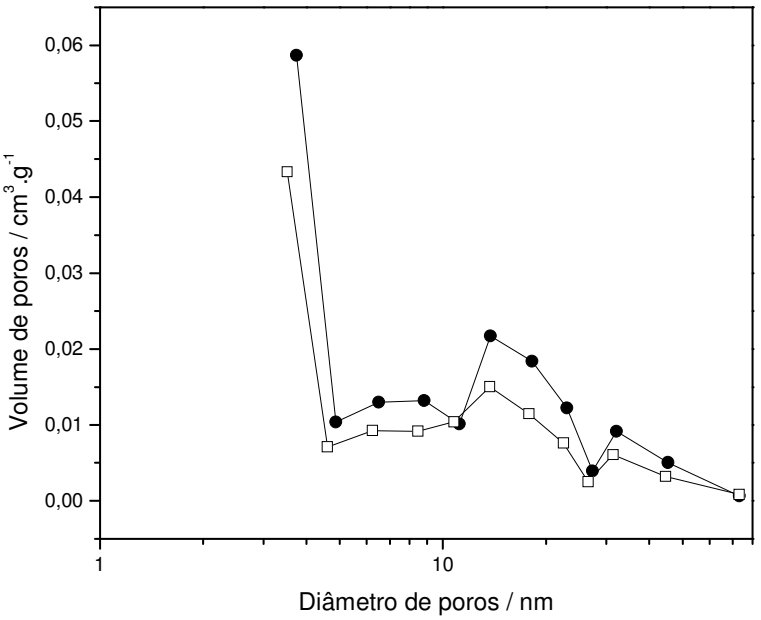


Figura 4.31. Curvas de distribuição de tamanho de poros do PS33 ATV antes (●) e após a reação (□).

4.2.2 Caracterização dos materiais obtidos pela Rota II

Os materiais sintetizados pela segunda rota apresentaram propriedades bastante diferentes das já relatadas para os catalisadores sintetizados pela primeira rota. O copolímero modificado foi submetido ao tratamento térmico a 250 ºC e assumiu uma coloração preta que se manteve por todas as etapas subseqüentes. Após a carbonização e ativação do material, realizaram-se os ciclos de incorporação/coprecipitação dos metais. Neste ponto, utilizando-se um imã foi verificado que o material não estava magnético. A Figura 4.32 apresenta as imagens das amostras submetidas à ação de um imã.

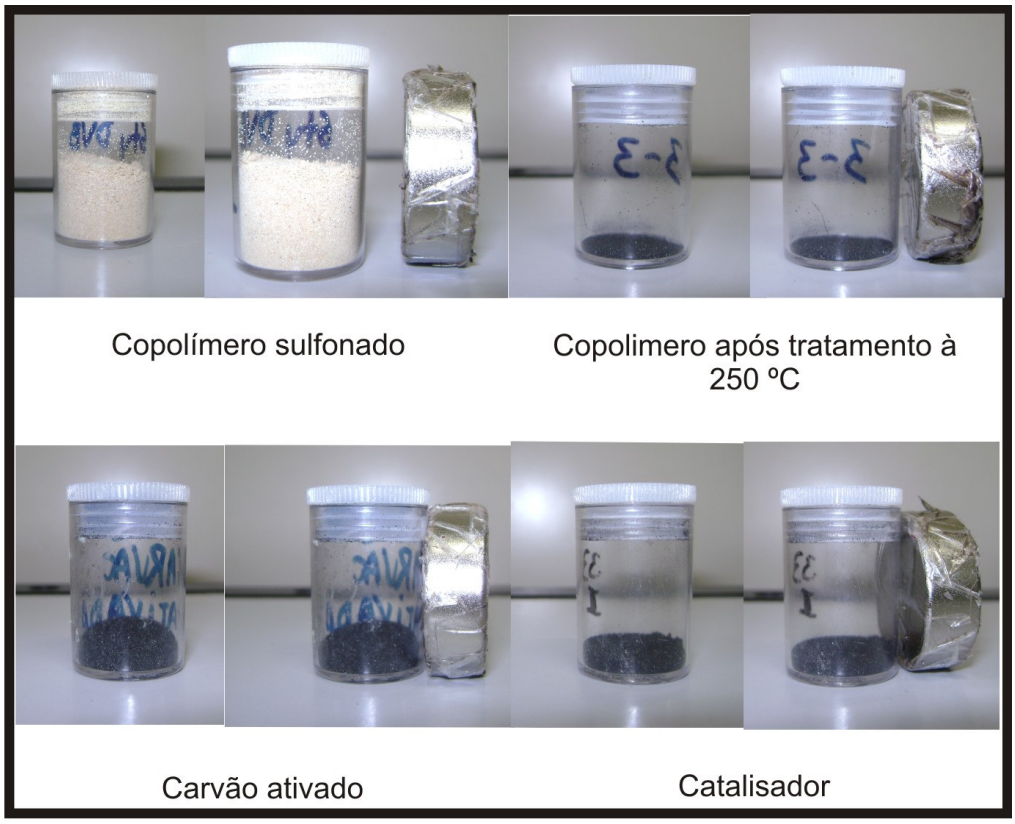


Figura 4.32. Comportamento magnético do copolímero sulfonado, do copolímero após tratamento à 250 ºC, do carvão ativado e do catalisador.

4.2.2.1 Determinação de ferro e cobalto por espectros espectroscopia de absorção atômica

Os teores de ferro e cobalto adsorvidos nos carvões ativados após os quatro ciclos estão registrados na Tabela 4.11. Ela evidencia que a quantidade de ferro e cobalto incorporados/coprecipitados é muito menor do que quando se faz o processo no copolímero sulfonado. Neste caso a proporção final encontrada também é diferente da proporção com que foram preparadas as soluções para efetuar a incorporação e coprecipitação dos íons, porém, é mais próxima do que a encontrada quando o procedimento foi efetuado no próprio copolímero sulfonado. A baixa concentração de metais no catalisador final pode ser um dos motivos do mesmo não ter apresentado magnetismo, diferente dos catalisadores sintetizados pela rota I. O carvão ativado que sofreu oxidação teve um leve aumento na adsorção de metais em relação ao carvão ativado não oxidado.

Tabela 4.11. Resultado da análise de espectroscopia de absorção atômica para os carvões ativados após o 4º ciclo de incorporação e coprecipitação.

Amostra	[Fe] / $mmol.g^{-1}$	[Co] / $mmol.g^{-1}$	% Co Esperada	% Co Real
CAP 6	0,190	0,014	6	6,8
CAP 33	0,110	0,046	33	29,5
CAPOX 6	0,217	0,018	6	7,6
CAPOX 33	0,133	0,058	33	30,4

([Fe]= Concentração de Ferro no carvão, [Co]= Concentração de Cobalto no carvão, %Co Esperada= percentual de cobalto em relação ao total de metal na solução estoque, % Cobalto experimental = percentual de cobalto em relação ao total de metal no carvão.)

4.2.2.2 Caracterização por difração de raios X

A Figura 4.33 apresenta os difratogramas de raios X do copolímero quando submetido a tratamento térmico a 250 ºC, após a carbonização de 900 ºC, o carvão ativado e o carvão ativado após a oxidação com ácido nítrico. Os difratogramas evidenciam a permanência do aspecto amorfo que já havia sido evidenciado no copolímero puro e no copolímero sulfonado.

As Figuras de 4.34 a 4.37 apresentam os difratogramas dos ciclos de incorporação/coprecipitação para os quatro catalisadores que foram sintetizados. Nestes difratogramas, diferente dos compósitos que foram sintetizados pela Rota I, não se evidencia a formação de retículo cristalino de magnetita ou de ferrita tanto para o carvão ativado oxidado como para o carvão

ativado não oxidado. Isto pode estar relacionado ou com a não formação de óxidos cristalinos sobre a superfície do carvão ativado ou com a quantidade de metal que foi precipitada sobre a superfície e nos poros do carvão, que é bastante reduzida se comparada com o que é precipitado na superfície do copolímero, de tal forma que essa pequena quantidade não atinge o percentual mínimo necessário de material cristalino para que ele possa ser medido pela difração de raios X, Nos difratogramas aparecem somente os halos amorfos apresentados anteriormente e que estão relacionados com a estrutura do próprio carvão ativado. Cabe ressaltar, ainda, que os carvões após o quarto ciclo de incorporação e coprecipitação foram os catalisadores obtidos pela Rota II avaliados neste trabalho.

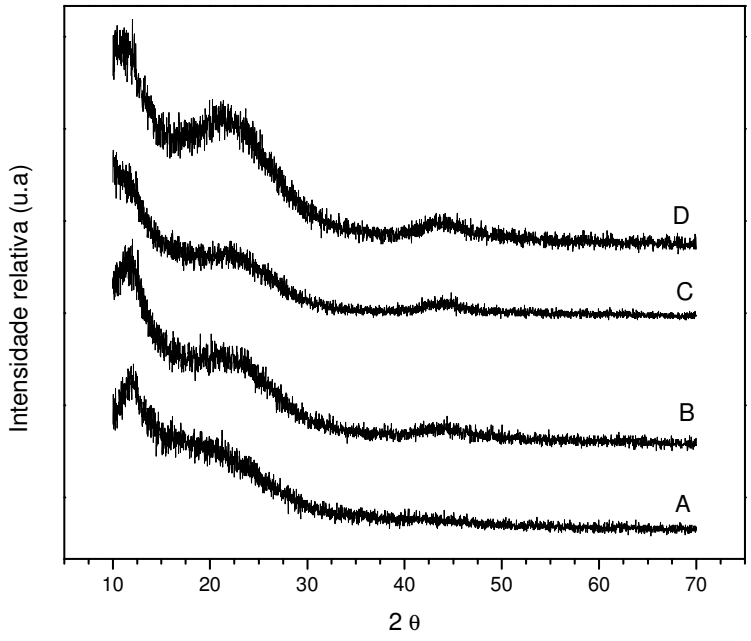


Figura 4.33. Difratogramas de raios X do copolímero tratado termicamente à 250 ºC (A); carbonizado a 900 ºC (B); do carvão ativado (C); e do carvão ativado oxidado com ácido nítrico (D).

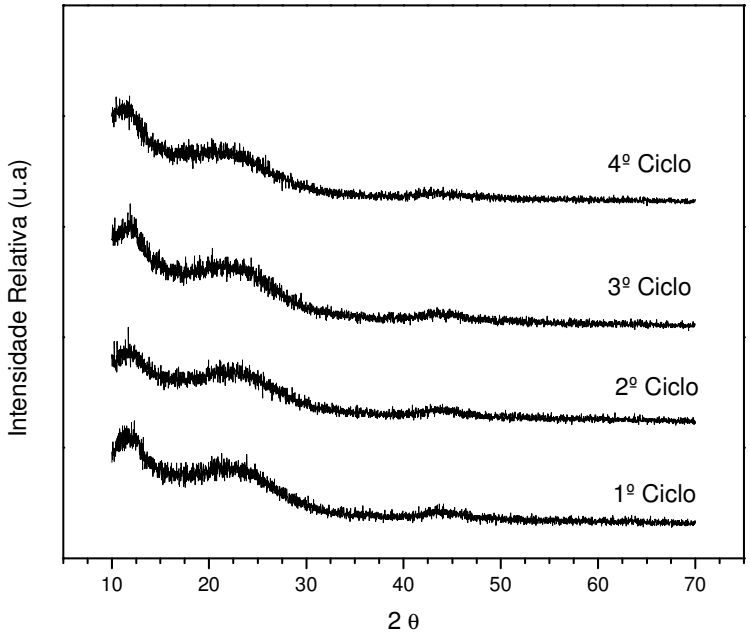


Figura 4.34. Difratogramas de raios X dos ciclos de incorporação e coprecipitação dos metais do CAP 6.

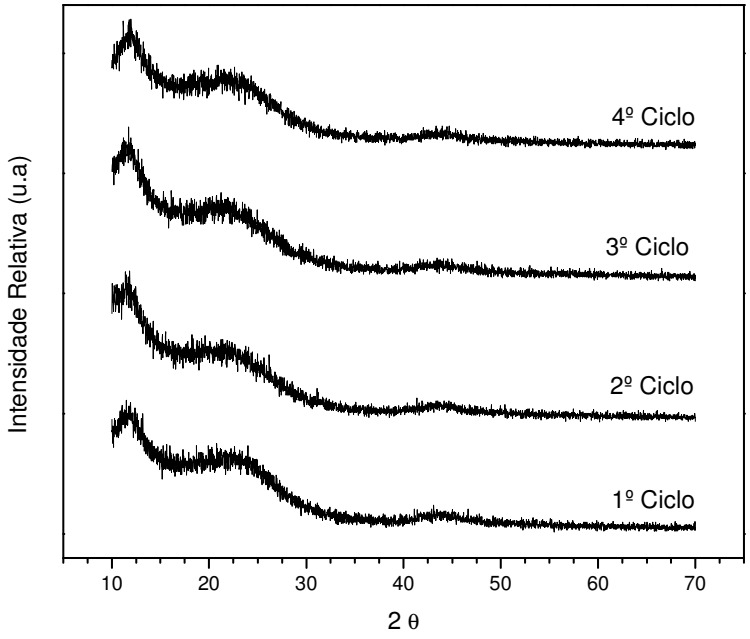


Figura 4.35. Difratogramas de raios X dos ciclos de incorporação e coprecipitação dos metais do CAP 33

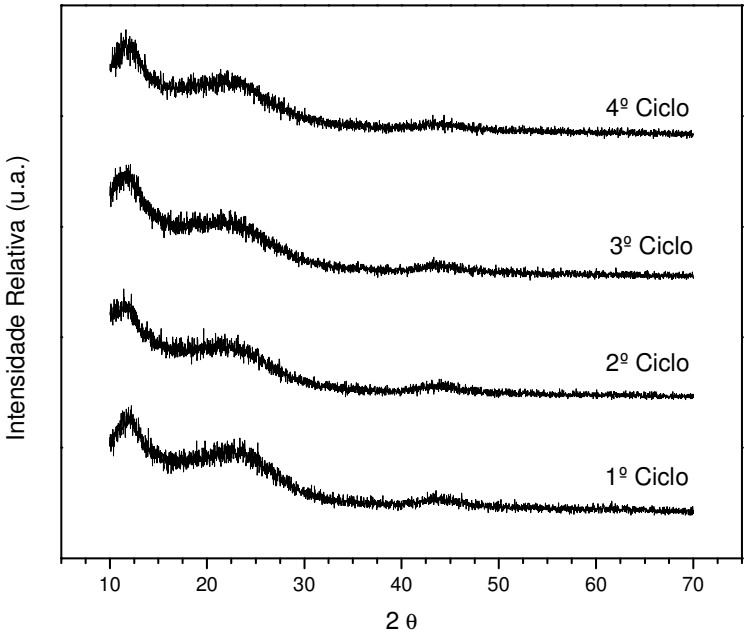


Figura 4.36. Difratogramas de raios X dos ciclos de incorporação e coprecipitação dos metais do CAPOX 6.

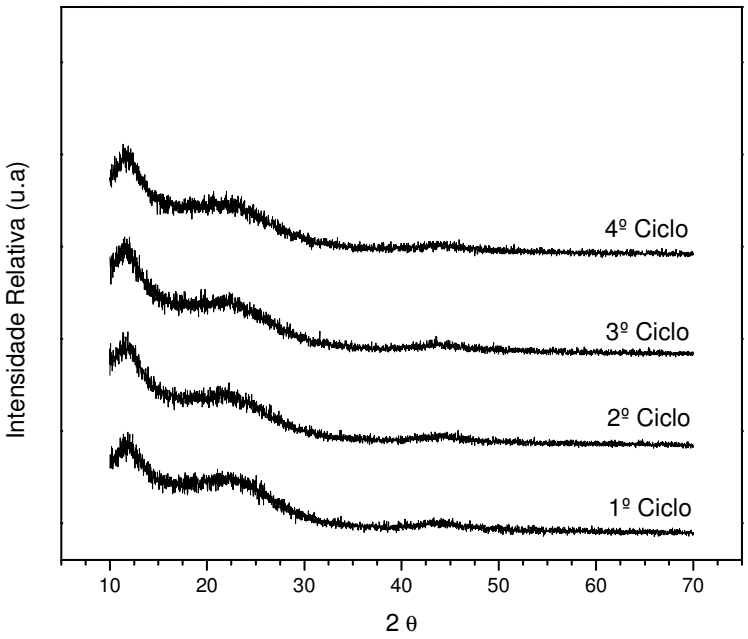


Figura 4.37. Difratogramas de raios X dos ciclos de incorporação e coprecipitação dos metais do CAPOX 33.

Os difratogramas das amostras que foram submetidas a avaliação catalítica não mostraram alterações em relação aos difratogramas dos materiais antes da reação. Estes são apresentados na Figura 4.38.

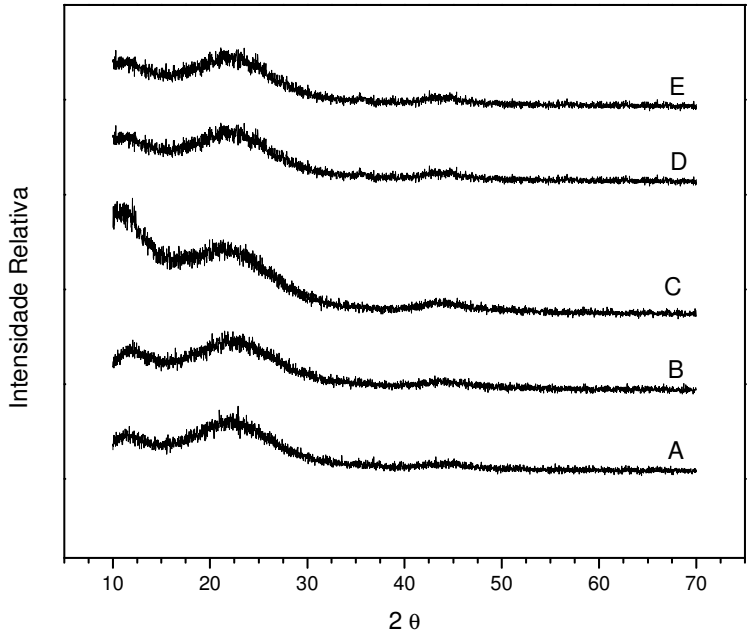


Figura 4.38. Difratogramas de raios X dos catalisadores após a avaliação catalítica: CAP6 (A); CAP33 (B); CAPOX (C); CAPOX6 (D); CAPOX33 (E).

4.2.2.3 Determinação da porosidade e da área superficial específica

O processo de síntese do carvão ativado e do carvão ativado oxidado foi acompanhado por medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio -196 ºC, para determinar as propriedades texturais dos intermediários e dos catalisadores obtidos. A Tabela 4.12 apresenta os valores obtidos para área superficial especifica, área de microporos e volume de poros para o polímero após o tratamento térmico a 250 ºC, para o carvão a 900 ºC, para o carvão ativado e o carvão ativado oxidado com ácido nítrico.

Percebe-se, que após a carbonização dos materiais há um aumento na área superficial. Esse fato indica que a saída dos gases produzidos pelas reações de desidratação, aromatização e despolimerização produziu a canalização na estrutura do material com a conseqüente formação de poros

(KOCIRIK et al., 2001). Esses eventos levam também a um aumento na área de microporos dos materiais. Pode-se constatar ainda que, com a ativação e oxidação dos carvões há um novo acréscimo na área superficial dos materiais, em decorrência das reações de oxidação da matriz de carvão e da retirada dos resíduos de carbonização promovida pelo vapor de água.

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

Tabela 4.12. Propriedades texturais do copolímero tratado termicamente a 250 ºC, do carvão a 900 º, do carvão ativado e do carvão ativado oxidado.

Amostra	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	S_{mic}($m^2.g^{-1}$)	V ($cm^3.g^{-1}$)
Copolímero 250 ºC	230	55	0,51
Carvão 900 ºC	499	349	0,63
CAP	533	386	0,61
CAPOX	677	431	0,67

(S_{BET}= Área superficial especifica, S_{mic}= Área de microporos, V_p= volume de poros.)

As propriedades texturais dos catalisadores obtidos após a incorporação/coprecipitação dos metais no carvão ativado e no carvão ativado oxidado são apresentadas na Tabela 4.13. Nesta tabela também se encontram as propriedades texturais dos catalisadores após a avaliação catalítica.

As pequenas reduções na área e no volume dos poros que acontecem estão relacionados com a ocupação da superfície e dos poros que é feita pelos metais quando estes são precipitados sobre os carvões.

Tabela 4.13. Propriedades texturais dos catalisadores CAP 6, CAP 33, CAPOX 6 e CAPOX 33 .

Amostra	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	S_{mic}($m^2.g^{-1}$)	V ($cm^3.g^{-1}$)
CAP 6	470	329	0,55
CAP 33	522	382	0,54
CAPOX 6	539	395	0,58
CAPOX 33	535	411	0,56

(S_{BET}= Área superficial especifica, S_{mic}= Área de microporos, V_p= volume de poros.)

A Figura 4.39 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 ºC do copolímero tratado termicamente a 250 ºC do carvão a 900 ºC, do carvão ativado e do carvão ativado oxidado. Ambas isotermas identificadas como sendo do tipo IV, típicas de materiais macroporosos e mesoporosos, em que acontece adsorção em multicamada (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999)

A histerese presente em ambas isotermas evidencia também a ocorrência de condensação capilar. Segundo a IUPAC, a histerese presente em todas as isotermas é do tipo H3. Esta é característica de materiais com formatos de cunha, cones ou placas paralelas.

A principal diferença entre elas é o volume de total de nitrogênio adsorvido durante a análise. Assim o carvão, o carvão ativado e o carvão ativado oxidado apresentam isotermas que praticamente se superpõem, distinguido de forma mais drástica somente do copolímero quando tratado a 250 ºC, o qual ainda tem uma reduzida área específica. Nestes materiais o processo de carbonização e ativação é mais eficiente em aumentar a área superficial especifica do que naqueles produzidos pela rota I, por que se evita os fenômenos de sinterização e de colapso de poros que se dão quando se aquece o material a elevadas temperaturas na presença dos metais.

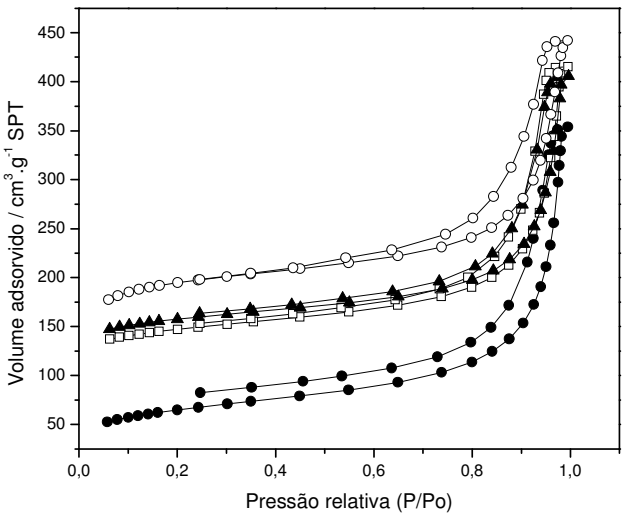


Figura 4.39. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 ºC do copolímero tratado termicamente a 250 ºC (●), do carvão a 900 ºC (□), do carvão ativado (▲) e do carvão ativado oxidado (○).

As isotermas dos catalisadores suportados obtidos pela incorporação/coprecipitação dos metais sobre o carvão ativado (CAP6 e CAP33) e sobre o carvão ativado oxidado (CAPOX6 e CAPOX33) apresentaram um perfil semelhante ao obtido somente para os suportes. A diferença que se evidencia nos catalisadores é somente uma redução nos volumes totais adsorvidos, já que os metais ocupam parte dos poros do material. As isotermas dos catalisadores são apresentadas nas Figuras 4.40 e 4.41.

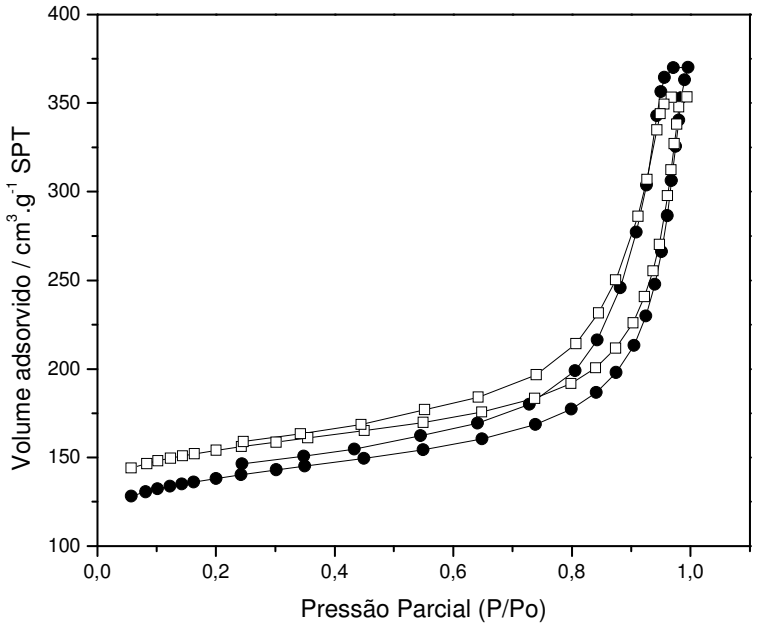


Figura 4.40. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 ºC do CAP6(●) e do CAP33 (□).

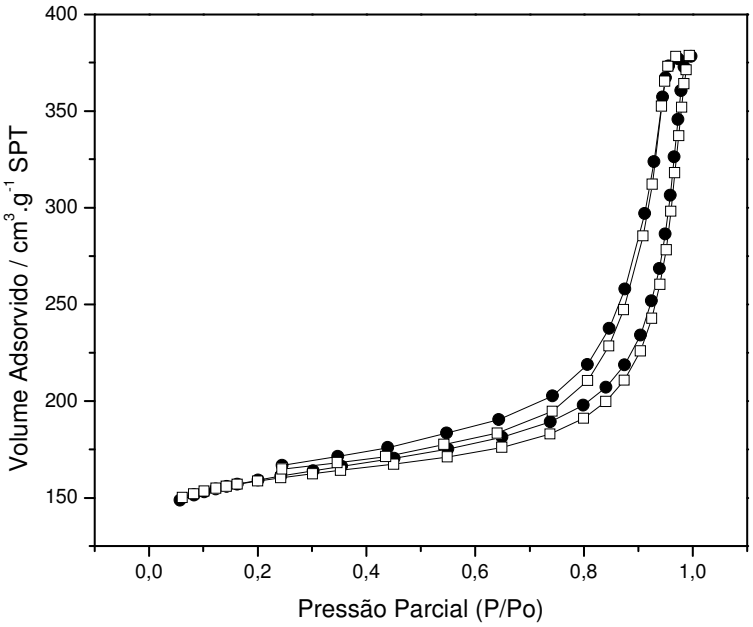


Figura 4.41. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 ºC do CAPOX6 (●) e do CAPOX33 (□)

As curvas de distribuição de tamanho de poros, apresentadas na Figura 4.42, são do copolímero tratado termicamente a 250 ºC, do carvão a 900 ºC, do carvão ativado e do carvão ativado oxidado e tem um perfil muito semelhante, especialmente os carvões que tem a maior volume de poros na faixa de 10 a 40 nm, mantendo também a faixa de diâmetro médio apresentado pelo copolímero precursor dos carvões.

As curvas de distribuição de tamanho de poros, dos catalisadores CAP6, CAP33 e do CAPOX6, CAPOX33, respectivamente apresentadas nas Figuras 4.43 e 4.44, tem um perfil muito semelhante ao dos suportes antes de incorporar/coprecipitar os metais, mantendo também a faixa de diâmetro entre 10 e 20 nm apresentada pelos carvão ativado e pelo carvão ativado oxidado.

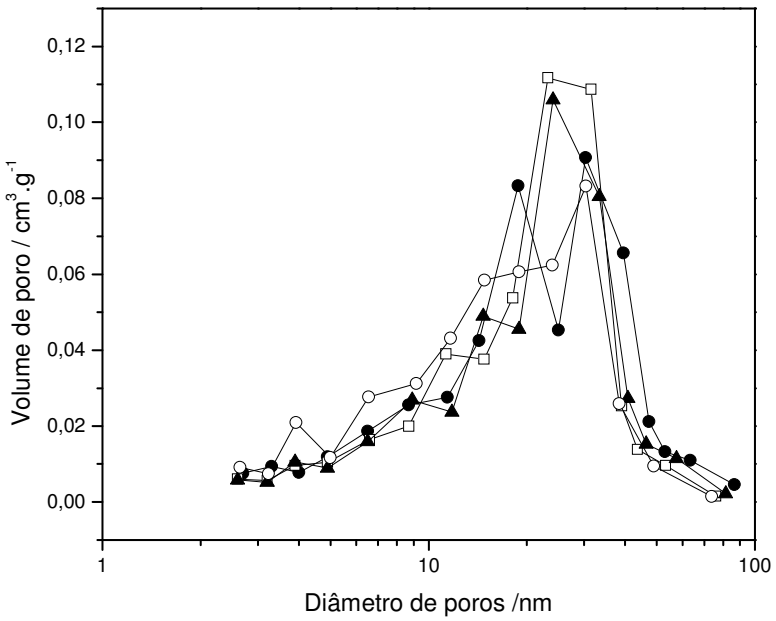


Figura 4.42. Curvas de distribuição de tamanho de poros do copolímero tratado termicamente a 250 ºC (●), do carvão a 900 ºC (□), do carvão ativado (▲) e do carvão ativado oxidado (○).

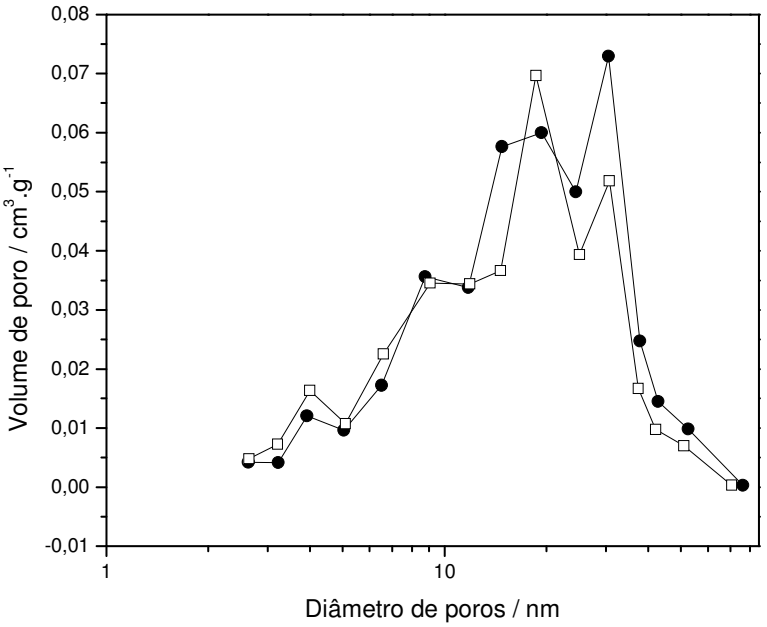


Figura 4.43. Curvas de distribuição de tamanho de poros do CAP6 (●) e CAP33 (□).

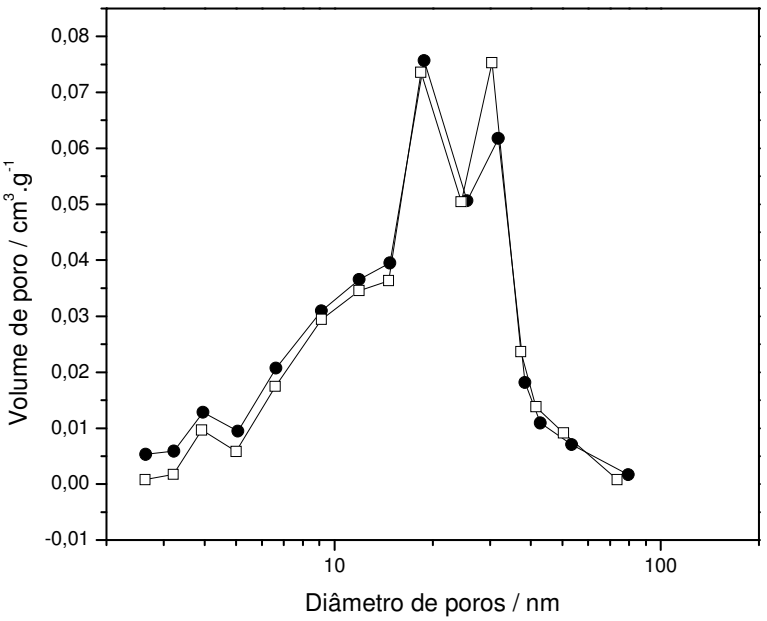


Figura 4.44. Curvas de distribuição de tamanho de poros do CAPOX6 (●) e CAPOX33 (□).

4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS MATERIAIS

Neste trabalho, nove catalisadores foram obtidos e avaliados na reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno. Eles foram comparados quanto a conversão e a seletividade na produção de estireno com o catalisador comercialmente utilizado nesta reação.

Na Tabela 4.14 temos os valores de conversão e de seletividade do catalisador comercial e dos catalisadores suportados sintetizados pelas duas rotas apresentadas. Além disso, avaliou-se o suporte de carvão ativado oxidado sem a incorporação/coprecipitação dos metais. Os valores apresentados são os valores em que os catalisadores estabilizaram após 6 horas de reação.

Todos os catalisadores, inclusive o suporte de carvão ativado oxidado, foram ativos na reação. Os catalisadores produzidos pela rota I apresentaram uma taxa de conversão superior a do catalisador comercial, o que indica que altos teores de ferro e cobalto favorecem a atividade catalítica na conversão do etilbenzeno. Entretanto, a seletividade para a produção de estireno é afetada

nos catalisadores PS6 ATV, PS15 ATV e PS33 ATV, o que indica que a alta atividade catalítica destes materiais leva a produção de outras moléculas como benzeno e tolueno. Quando o catalisador é muito ativo ele pode fazer com que a molécula de etilbenzeno seja craqueada, produzindo uma série de subprodutos.

Por outro lado, os catalisadores produzidos pela rota II também apresentam conversão maior que as apresentadas pelo catalisador comercial. Entretanto, neste caso a seletividade dos catalisadores permanece em 98 ou 99%, indicando que apesar das altas atividades catalíticas, as reações de craqueamento são mínimas, levando a uma reação de produção de estireno mais eficiente. Somente o suporte de carvão ativado oxidado apresenta atividade catalítica menor que o catalisador. Entretanto, o fato do mesmo ter atividade catalítica na reação é um forte indício de que os grupos oxigenados catalisam a reação via mecanismo redox (Figueiredo, 1999), desempenhando um papel intrínseco na conversão e seletividade dos outros catalisadores suportados . Assim, a associação dos metais e do carvão ativado oxidado leva a um aumento da atividade catalítica e a manutenção da seletividade dos catalisadores.

Tabela 4.14. Conversão do etilbenzeno e seletividade à estireno do catalisador comercial, dos catalisadores suportados obtidos pela Rota I (PS3 ATV, PS6 ATV, PS15 ATV, PS33 ATV) ou pela Rota II (CAP6, CAP33, CAPOX6, CAP33) e do suporte de carvão ativado oxidado.

Amostra	Conversão / %	Seletividade / %
Comercial	13	99
PS3 ATV	21	98
PS6 ATV	61	94
PS15 ATV	50	83
PS33 ATV	25	93
CAP6	17	98
CAP33	23	99
CAPOX	10	92
CAPOX6	31	99
CAPOX33	39	98

Além dos valores obtidos de conversão após seis horas de reação, as Figuras 4.45 e 4.46 indicam o acompanhamento realizado nas taxas de conversão da reação a cada meia hora para os catalisadores da rota I e os

catalisadores da rota II, respectivamente, sempre comparados com o perfil do catalisador comercial.

Nestas curvas percebe-se que os teores de cobalto e ferro e a preparação do suporte dos materiais influenciam na estabilidade da conversão dos materiais. Os catalisadores preparados pela Rota I, apresentam uma maior quantidade de catalisador suportado, e portanto, uma taxa conversão maior na reação. Os materiais PS6 ATV e PS15 ATV, após a primeira hora de reação mostram-se bastante estáveis quanto a conversão. Porém quando o teor de cobalto aumenta, como no caso do PS33 ATV, há uma oscilação maior nas taxas de conversão durante o período de seis horas. Além disso, o suporte ajuda na estabilização do catalisador e na distribuição do mesmo, já que os materiais apresentam uma área superficial específica maior do que a apresentada pelo catalisador comercial.

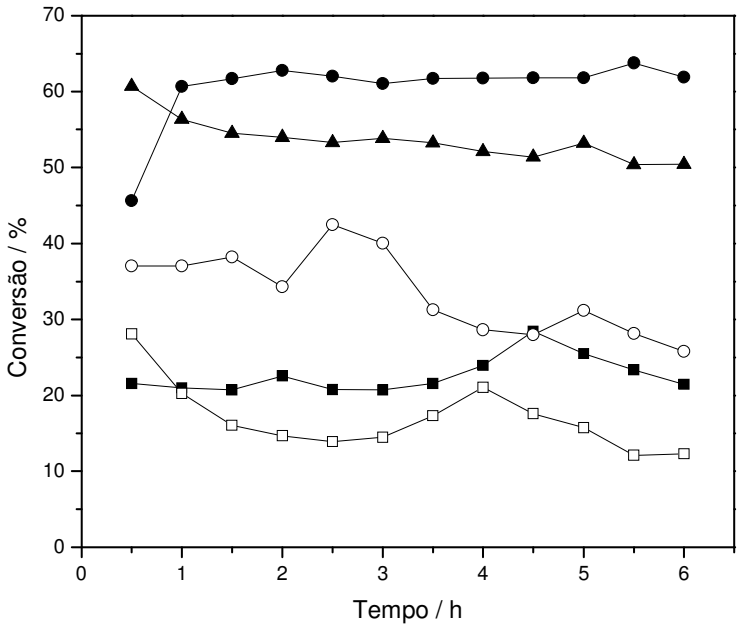


Figura 4.45. Evolução da taxa de conversão para os catalisadores suportados: PS3 ATV (■); PS6 ATV (●); PS15ATV(▲); PS33ATV (○); e para o catalisador comercial (□).

Os catalisadores preparados pela Rota II apresentaram taxas de conversão que decrescem de forma linear. Esse comportamento é evidenciado pelo próprio suporte de carvão ativado oxidado sem a presença de metais.

Essa redução nas taxas de conversão pode estar relacionada com o fato de que os grupos oxigenados na superfície do carvão reagem no inicio da reação e não são regenerados. Outro ponto a ser considerado é que os metais que se encontram na superfície do carvão são lixiviados no decorrer da utilização dos catalisadores. A atividade catalítica também é maior do que a do catalisador comercial, por que todos os catalisadores suportados apresentam uma área superficial especifica maior, o que possibilita uma melhor distribuição do catalisador, possibilitando a ocorrência de uma quantidade maior de sítios ativos e disponíveis para a reação. Nestes catalisadores, o maior percentual de cobalto contribui de forma significativa para as taxas de conversão dos materiais.

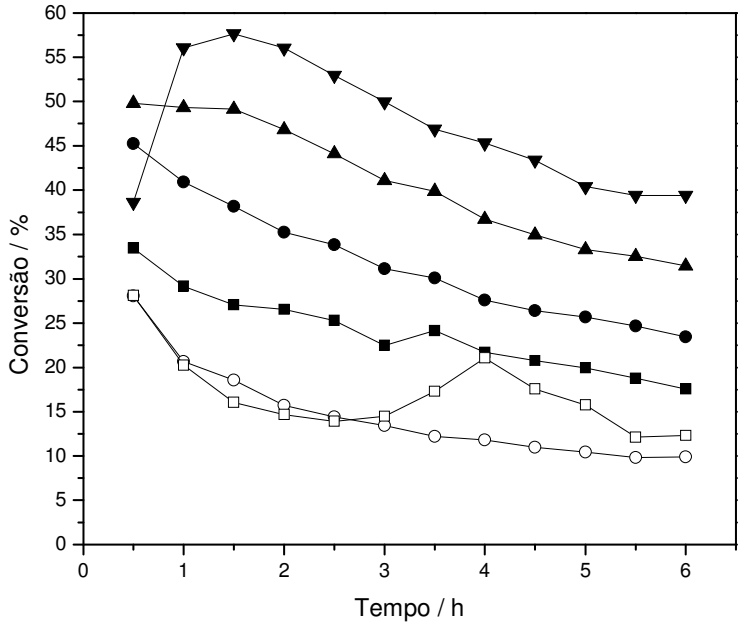


Figura 4.46. Evolução da taxa de conversão para os catalisadores suportados: CAP6 (■); CAP33 (●); CAPOX6(▲); CAPOX33 (▼); CAPOX (○); e para o catalisador comercial (□).

Além dos valores obtidos de seletividade após seis horas de reação, as Figuras 4.47 e 4.48 indicam o acompanhamento realizado nas taxas de seletividade à estireno da reação a cada meia hora para os catalisadores da rota I e os catalisadores da rota II, respectivamente, sempre comparados com o perfil do catalisador comercial.

Nos catalisadores suportados da rota I, todos apresentam oscilações significativas nas taxas de seletividade durante o período de seis horas de análise. Essas oscilações, encontradas principalmente no catalisador PS33 ATV, indicando que o cobalto contribui para a conversão do etilbenzeno, porém ele torna o catalisador muito ativo, levando a produção de uma série de subprodutos, o que não é interessante do ponto de vista industrial, já que seria necessária uma nova etapa de separação destes subprodutos. Nesta rota, todos os catalisadores ficaram com seletividades abaixo das encontradas no catalisador comercial.

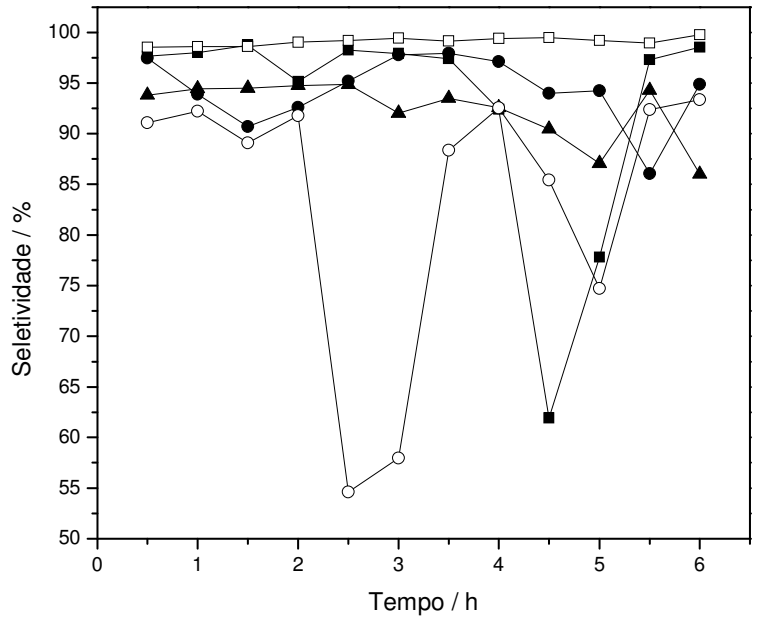


Figura 4.47. Evolução da taxa de seletividade à estireno para os catalisadores suportados: PS3 ATV (■); PS6 ATV (●); PS15ATV(▲); PS33ATV (○); e para o catalisador comercial (□).

Os catalisadores obtidos pela rota II, por outro lado, apresentaram em geral, taxas de seletividade a estireno muito próximas das obtidas para o catalisador comercial. Principalmente os materiais obtidos após a oxidação do carvão ativado apresentaram seletividades elevadas e constantes durante o período das seis horas. Isso indica que apesar das taxas de conversão destes catalisadores serem elevadas, os sítios ativos, tanto os metálicos quanto os

disponíveis na superfície do suporte, são bastante seletivos a reação de produção do etilbenzeno.

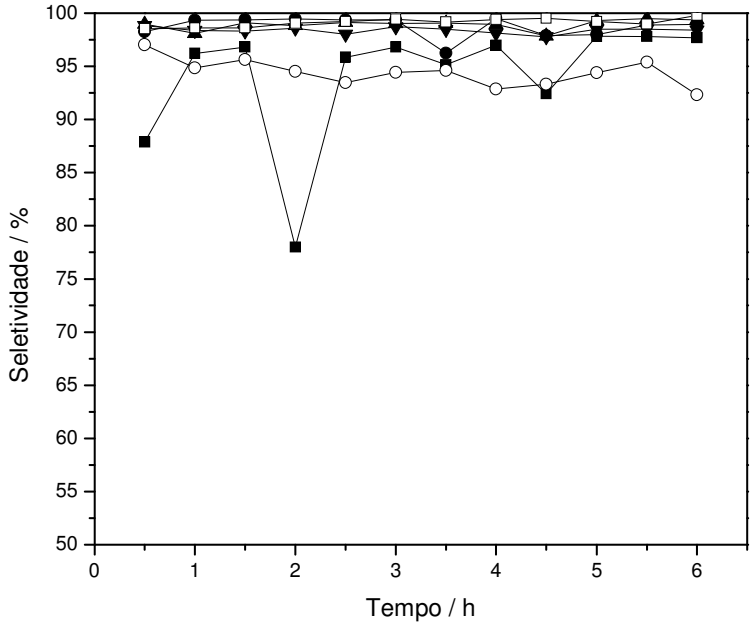


Figura 4.48. Evolução da taxa de seletividade à estireno para os catalisadores suportados: CAP6 (■); CAP33 (●); CAPOX6 (▲); CAPOX33 (▼); CAPOX (○); e para o catalisador comercial (□).

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados experimentais deste trabalho chegamos as seguintes conclusões:

1. Carvões ativados à base de copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado com óxidos de ferro e cobalto podem ser produzidos por duas rotas de síntese: coprecipitação dos metais no copolímero sulfonado em solução oxidante e posterior carbonização da matriz polimérica; carbonização da matriz e oxidação com ácido nítrico e posterior coprecipitação dos metais no carvão em solução oxidante.
2. As duas rotas levaram a produção de catalisadores com propriedades diferentes, entre elas: porosidade, área superficial, estrutura cristalina, quantidade de metal e atividade catalítica.
3. Todos os catalisadores sintetizados apresentaram propriedades texturais e atividades catalíticas superiores as do catalisador comercial.
4. Os catalisadores preparados pela Rota I apresentaram as maiores taxas de conversão, porém com a seletividade um pouco reduzida, levando a produção de subprodutos indesejáveis, sendo que entre eles os dois que apresentaram as maiores áreas superficiais e razões intermédiarias de cobalto foram os mais promissores.
5. Os catalisadores preparados pela Rota II apresentaram elevadas taxas de conversão e seletividade a reação de produção do estireno. Dentre eles, os suportados sobre o carvão ativado oxidado são os que apresentam os melhores dados conjuntos de conversão e estabilidade durante as seis horas de reação.
6. O catalisador mais promissor para essa reação foi aquele baseado no maior percentual de cobalto e suportado no carvão ativado oxidado.

PERSPECTIVAS

6. PERSPECTIVAS

Diante das metodologias estudadas e dos resultados e conclusões obtidos neste trabalho, apresentamos as seguintes perspectivas para a realização de trabalhos futuros:

1. Obtenção de carvões ativados a partir de outras matrizes poliméricas sintéticas para avaliar a influência da estrutura polimérica nas propriedades texturais e nos grupos funcionais da superfície dos carvões;
2. Estudar outros processos de oxidação dos carvões ativados;
3. Caracterizar os catalisadores com análises específicas dos estudos catalíticos como Temperatura Programada de Dessorção (TPD), Temperatura Programada de Redução e de Oxidação (TPR e TPO).
4. Realizar avaliações catalíticas que permitam um estudo mais amplo dos materiais sintetizados, como por exemplo: testes com maior tempo de duração, que permitam observar a resistência da atividade catalítica dos materiais;
5. Avaliar os catalisadores na reação de desidrogenação do etilbenzeno em outras condições como sem vapor de água, ou em atmosfera oxidante de dióxido de carbono.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁGICAS

ANDRADE, S.S.; RABELO, D; OLIVEIRA, A.C.; GARG V.K.; MORAIS, P.C. Synthesis of magnetite nanoparticles in hidrophobic styrene-dinivylbenzene copolymer templates. **Journal of magnetism and magnetic materials**, 289, p-25-27. 2005.

BAGHALHA, M.; EBRAHIMPOUR, O. Structural changes and surfaces activities of ethylbenzene dehydrogenation catalysis during deactivation. **Applied catalysis A; General**, 326, p. 143-151. 2007.

BARBOSA, D. P. **Síntese e avaliação de óxido de ferro suportado em carvão ativado polimérico como catalisador na reação de desidrogenação do etilbenzeno**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2007.

BATISTA, A.H.M.; SOUSA, F.F.; HONORATO, S.B.; AYALA, A.P.; FILHO, J.M.; SOUSA, F.W.;PINHEIRO, A.N.;ARAUJO, J.C.S.; NASCIMENTO, R.F.; VALENTINI, A.; OLIVEIRA, A.C. Ethylbenzene to chemicals: Catalytic conversion of ethylbenzene into styrene over metal-containing MCM-41. **Journal of molecular catalysis A: Chemical**, 315, p.86-98. 2010.

BLAZSO, M. Recent trends in analytical and applied pyrolisis of polymers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolisis**, 39, p. 1-25, 1997.

BRAGA, T.P.; PINHEIRO, N.A.; TEIXEIRA, C.V.; VALENTINI, A. Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO_2 using a catalyst synthesized by polymeric precursor method. **Applied catalysis A: General**, 366, p.193-200. 2009.

BOEHM, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **CARBON**, 32, p.759-769. 1994.

BOEHM, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon,** 40, p.145-149. 2002.

COULING, S.B; MANN, S. The influence of inorganic phosphate on the cristallization of magnetite (Fe_3O_4) from aqueous solution. **Journal Chemical Society, Chemical Communications**, p.1713-1715. 1985.

COUTINHO, F.M.B; REZENDE, S.M. Catalisadores sulfônicos imobilizados em polímeros: síntese, caracterização e avaliação. **Polímeros: ciência e tecnologia**, 11, p.222-233. 2001.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2nd Ed.. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978. 555 p

DULAMITA, N.; MAICANEANU, A.; SAYLE, D.C.; STANCA, M.; CRACIUN, R.; OLEA, M.; AFLOROAEI, C.; FODOR, A. Ethylbenzene dehydrogenation on Fe_2O_3-Cr_2O_3-K_2CO_3 catalysts promoted with transitional metal oxides. **Applied catalysis A: General**, 287, p.9-18. 2005.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, p. 56-128, 1989.

FREIRE, R.M.; SOUSA, F.F.; PINHEIRO, A.L.; LONGHINOTTI, E.; MENDES FILHO, J.; OLIVEIRA, A.C.; FREIRE, P.T.C.; AYALA, A.P.; OLIVEIRA, A.C. Studies of catalytic activity and coke deactivation of spinel oxides during ethylbenzene dehydrogenation. **Applied catalysis A: General**, 359, p.165-179. 2009.

GIERAK, A. Preparation, characterization and adsorption application of spherical carbon adsorbents obtained from sulfonated polymers. **Materials chemistry and physics,** 41, p.28-35. 1995.

GOULD, P. Nanoparticles probe biosystems. **Materials Today**, 7, p.36-43. 2004.

GREENWOOD, N.N; GIBB, T.C. **Mössbauer Spectroscopy**. 1st Ed..London: Chapman and Hall Ltd,1971. 659p.

GREGG, S.J.; SING, K.S. **Adsorption, surface area and porosity**. London: Academic Press Inc. LTD. 1982.

HARLAND, C. E. **Ion exchange: Theory and Practice**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry Paperbacks. 1994.

HELFFERICH, F. **Ion Exchange**. New York: McGraw-Hill, 1962.

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.

KOCIRIK, M,; BRYCH, J.; HRADIL, L. Carbonization of bead-shaped polymers for application in adsorption and in composite membranes. **Carbon**, 39, p.1919. 2001.

LASZLO, K; BOTA, A; DEKANY, I. Effect of heat treatment on synthetic carbon precursors. **Carbon**, 41, p. 1205-1214. 2003.

LASZLO, K; BOTA, A; NAGY, L.G. Comparative adsorption study on carbons from polymer precursors. **Carbon**, 38, p.1965–1976. 2001.

LASZLO, K; BOTA, A; NAGY, L.G.; CABASSO, I. Porous carbon from polymers waste materials. **Colloids and surface A: Physicochemical and Engineering aspects**, 151, p. 311-320. 1999.

LASZLO, K; TOMBACZB, E; JOSEPOVITSC, K. Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors. **Carbon***,* 39, p.1217–1228. 2001.

LAYAYE, J. The chemistry of carbon surfaces. **Fuel**, 77, p.543-547. 1998.

LI, F; HUANG, J; ZOU, J; PAN, P; YUAN, G. Preparation and characterization of porous carbon beads and their application in dispersing small metal crystallites. **Carbon**, 40, p.2871-2877. 2002.

MAKSIMOVA, N.I; KRIVORUCHKO, O.P; ZAIKOVSKII, G.M.V; CHUVILIN, L.A; SALANOV, A.N; BURGINA, E.B. Catalytic synthesis of carbon nanostructures from polymer nanostructures from polymer. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 158, p. 301-307. 2000.

MIMURA, N. SAITO, M. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Fe_2O_3/Al_2O_3 catalysis in the presence of carbon dioxide. **Catalysis Today**, 55, p. 173-178. 2000.

MIMURA, N; TAKAHARA, M; SAITO, T; HATTORI, K; OHKUMA, M. Dehydrogenation of ethylbenzene over iron oxide-based catalyst in the presence of carbon dioxide. **Catalysis Today**, 45 p.61-64. 1998.

MOHAN,D.; PITTMAN,C.U.J. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of hazardous** materials B, 137, p.762-811. 2006.

MOLINER, R.; SUELVES, I.; LAZARO, M.J.; MORENO, O. Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry. **International Journal of Hidrogen Energy**, 30, p. 293-300. 2005.

MORAIS, P.C.; OLIVEIRA, A.C.; GARG, V.K.; SILVA, M.L.; ALCANTARA, E.F.C; SOARES, F.Q.; RABELO, D. Synthesis, thermal treatment and characterization of cobalt ferrite-based nanocomposites. ***Hyperfine Interactions****,* 179, p.51-56, 2007.

MORELLI, J. J. Thermal-analysis using mass-spectrometry - a review. **Journal. Analytical and Applied Pyrolysis**, 18, p. 1-18. 1990.

NICHOLSON, J. W. **The Chemistry of Polymers***.* Cambridge/UK: The Royal Society of Chemistry, 1997.

OGANOWSKI, W; HANUZA, J; DRULIS, H; MIGTA, W; MACALIK, L. Promotional effect of molybdenum, chromium and cobalt on a V-Mg-O catalyst in oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. **Applied Catalysis A: General** ,136 p.143-159, 1996.

OLIVEIRA, A.C.; RANGEL, M.C.; Desidrogenação do etilbenzeno sobre compostos de ferro e alumínio. **Química Nova,** 26, p. 170-176. 2003.

OLIVEIRA, S.B.; BARBOSA, D.P.; MONTEIRO, A.P.M.; RABELO, D.; RANGEL, M.C. Evaluation of copper supported on polymeric spherical activated carbon in the ethylbenzene dehydrogenation. **Catalysis Today**, 133, p.92-98. 2008.

OLIVEIRA, L. F.; **Síntese de poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) através de policondensação catalisada por resina de troca iônica contendo óxido de estanho como catalisador**; 2009, 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.

PARK, S.; JUNG, W. Preparation and structural characterization of activated carbons based polymeric resin. **Journal of Colloid and Interface Science**, 259, p. 196-200. 2002.

PEREIRA, M.F.R; ORFAO, J.J.M; FIGUEIREDO, J.L. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon fibers. **Carbon**, 40, p.2393-2401. 2002.

PEREIRA, M.F.R; ORFAO, J.J.M; FIGUEIREDO, J.L. Influence of the textural properties of na activated carbon catalyst on the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. **Colloids and Surfaces A**, 241, p. 165-171. 2004.

RABELO, D.; COUTINHO, F. M. B. Porous structure formation and swelling properties of styrene–divinylbenzene copolymers. **European Polymer Journal**, 30, p. 675–82. 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 manganese ferrite nanoparticles in macroporous styrene-divinilbenzene copolymer. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol 272-276, p. 1205-1206. 2004.

RAROG-PILECKA, W.; JEDYNAK-KOCZUK, A.; PETRYK, J.; MISKIEWICZ, E.; JODZIS, S.; KASZKUR, Z.; KOWALCZYK, Z. Carbon-supported cobalt-iron catalysts for ammonia synthesis. **Applied catalysis A: General**, 300, p.181-185. 2006.

RODRIGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, 36, p.159-175. 1998.

RODRIGUEZ-REINOSO, F; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical caracterization of microporous carbons. **Advances in colloid and interface science**, 76-77, p.271-294. 1998.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders e porous solids**. London: Academic Press. 1999.

SAKURAI, Y; SUZAKI, T; IKENAGA, N; SUZUKI, T. Dehydrogenation of ethylbenzene with an activated carbon-supported vanadium catalyst. **Applied Catalysis A: General**, 192, p.281–288. 2000.

SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T.J. Surface properties of porous carbons obtained from polystyrene-based polymers within inorganic templates: role of polymer chemistry and inorganic template pore structure. **Microporous and mesoporous materials**, 100, p.43-54. 2007.

SEREDYCH, M.; CHARMAS, B.; JABLONSKA-PIKUS, T.; GIERAK, A. Preparation of synthetic carbon adsorbents and investigation on porous structure of obtained adsorbents with αs method. **Materials Chemistry and Physics**, 82, p. 165–172. 2003.

SHIJIE, L.; CHENG, Y.; CHANGXI,M.; ZAIKU, X. Effect of calcinations conditions on the propeties of catalyst for ethylbenzene dehydrogenation. **Reaction Kinetics Catalysis Letter**, 84, p.247-254. 2005.

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

TAVARES FILHO, N. **Síntese de Nanopartículas de Ferrita de Manganês em Matriz de Copolímero Estireno-Divinilbenzeno Sulfonado,** 2004. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2004.

URABE, Y.; ISHIKURA, T.; KANEKO, K. Development of porosity in carbons from yeast grains by activation with alkali metal carbonates. **Journal of Colloid and Interface Science**, 319, p.381-383. 2008.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology, Norcross.** Micromeritics Instrument Corporation, p. 53-153. 1997.

YANG, P.; CAO, Y.; DAI, W.; DENG, J.; FAN, K.; Effect of chemical treatment of activated carbon as a support for promoted dimethyl carbonate synthesis by vapor phase oxidative carbonylation of methanol over Wacker-type catalysis. **Applied catalysis A: General**, 243, p- 323-331. 2003.

ZHENG, X.; ZHANG, S.; XU, J.; WEI, K. Effect of thermal and oxidative treatments of activated carbon on its surface and suitability as a support for

barium-promoted ruthenium in ammonia synthesis catalysts. **Carbon**, 40, p. 2597-2603. 2002.

ZHU, X.M.; SCHON, M.; BARTMANN, U.; VEEN, A.C.V.; MUHLER, M.; The dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over a potassium-promoted iron oxide-based catalyst: a transient kinetic study. **Applied catalysis A: General**, 266, p.99-108. 2004.