



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RAPHAEL DIAS HOLTZ

**Obtenção de Catalisadores de Vanádio e Magnésio Suportados em
Carvão Ativado para a Produção de Estireno**

Salvador
2008

RAPHAEL DIAS HOLTZ

Obtenção de Catalisadores de Vanádio e Magnésio Suportados em Carvão Ativado para a Produção de Estireno

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria do Carmo Rangel

Salvador
2008

Holtz, Raphael Dias

Obtenção de Catalisadores de Vanádio e Magnésio Suportados em Carvão Ativado para a Produção de Estireno / Raphael Dias Holtz - Salvador - Bahia: R. D. Holtz. 2008

129 f.

Orientadora: Professora Dra. Maria do Carmo Rangel

Dissertação de mestrado - Universidade Federal da Bahia - Instituto de Química - 2008

1. Carvão ativado. 2. Vanádio. 3. Desidrogenação do etilbenzeno. 4. Estireno. I - Universidade Federal da Bahia - Instituto de Química. II. Rangel, Maria do Carmo. III - Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

RAPHAEL DIAS HOLTZ

Obtenção de Catalisadores de Vanádio e Magnésio Suportados em Carvão Ativado para a Produção de Estireno

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Rangel – Presidente da Banca

Prof. Dr. Denilson Rabelo - Membro

Prof^a. Dr^a. Alexilda Oliveira de Souza - Membro

Prof. Dr. Jorge Maurício David - Suplente

Salvador, de de 2008

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Nilvo e Janete, que além do amor incondicional, me ensinaram desde cedo a importância do estudo e sempre fizeram de tudo para que eu o tivesse. Nesse importante momento de minha vida, essa vitória com certeza também é de vocês.

AGRADECIMENTOS

À Deus por tudo que proporcionou em minha vida.

À professora Maria do Carmo Rangel pela orientação.

Aos meus amigos, colegas, companheiros: Sérgio, Danns, Valmir e Ana Paula, pelos momentos de companheirismo dentro e fora do laboratório, pela palavra de conforto e ajuda nas horas difíceis.

Aos meus colegas do Grupo GECCAT pela acolhida no laboratório, pelo carinho e amizade durante esses dois anos de trabalho, em especial a Sirlene, Jessília, Marcinha, Juliana, Antônia, Amália, Miguel, Peterson, Luiz, Jadson e Márcio.

À minha companheira Rafaela pelo amor e principalmente pela paciência.

À todos aqueles que acreditaram em meu trabalho e sempre estiveram do meu lado até quando eu mesmo não sabia se estava no caminho certo.

“Aqueles que foram vistos dançando foram julgados insanos por aqueles que não podiam escutar a música.”

Friedrich Wilhelm Nietzsche

RESUMO

A principal rota utilizada industrialmente para a produção de estireno é a desidrogenação catalítica do etilbenzeno, responsável por mais de 90% da produção mundial de estireno. O processo industrial é operado na faixa de temperatura de 550-700 °C, em excesso de vapor d'água aquecido, sobre catalisadores de óxido de ferro promovidos com potássio e cromo, que são tóxicos e possuem vida útil limitada a 2 anos. Neste contexto, existe a demanda por catalisadores que sejam ativos e seletivos nessa reação e que apresentem elevada vida útil, além de não serem tóxicos. Na busca de sistemas alternativos, neste trabalho foram desenvolvidos catalisadores de vanádio e magnésio suportados em carvão ativado obtido pela pirólise do copolímero estireno-divinilbenzeno, em atmosfera não oxidativa. Os catalisadores foram caracterizados pela medida da área superficial específica e de porosidade, difração de raios X, termogravimetria, análise térmica diferencial, espectrofotometria de absorção atômica, microscopia eletrônica de varredura acoplada ao sistema de quantificação por energia dispersiva. Os catalisadores foram avaliados na desidrogenação do etilbenzeno em ausência de vapor d'água, a 530 °C e 1 atm, para a produção de estireno. Verificou-se a presença de trióxido de vanádio e de aglomerados de vanádio e magnésio de diferentes tamanhos, nos sólidos. Os materiais apresentaram isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do Tipo II ou IV, que são típicas de sólidos meso e macroporos com microporos associados, e uma histerese do Tipo H I, característica de materiais com poros cilíndricos. Estes sólidos apresentaram áreas superficiais específicas entre 378 e 611 m²/g. Os catalisadores com vanádio e magnésio apresentaram menor perda da área superficial específica que o carvão ativado, durante a desidrogenação do etilbenzeno. A adição de magnésio e vanádio provocou um aumento da atividade catalítica do carvão ativado e da seletividade ao estireno. Todos catalisadores foram mais ativos que uma amostra de catalisador comercial. O catalisador contendo 5 % de vanádio foi o mais promissor. Esta amostra conduziu, em ausência de vapor d'água, 35% de conversão do etilbenzeno, que é cerca de três vezes o valor obtido com uma amostra de catalisador comercial em presença de vapor d'água. Isto foi atribuído à ação catalítica do vanádio e à presença de grupos oxigenados na superfície do carvão que possuem atividade na desidrogenação do etilbenzeno.

Palavras- chave: carvão ativado, desidrogenação do etilbenzeno, estireno, vanádio.

ABSTRACT

The main route industrially used for styrene production is the ethylbenzene catalytic dehydrogenation, responsible for more than 90% of its worldwide capacity. The industrial process is performed at the temperature range of 550-700 °C with an excess of heated steam over potassium and chromium-promoted iron oxide catalysts, which are toxic and have 2-year lifetime. In this context, there is a demand for catalysts which are active and selective in this reaction, showing increasing lifetime besides not being toxic. In order to find alternative systems, the synthesis of vanadium and magnesium oxides supported on activated carbon, produced by pyrolysis of sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer, in non-oxidative atmosphere was described in this work. The catalysts were characterized by specific surface area, pore size distribution and X-ray diffraction measurements, thermogravimetry, differential thermal analysis, atomic absorption spectrophotometry and scanning electron microscopy coupled to quantification system by energy dispersive spectroscopy. The catalysts were evaluated in the ethylbenzene dehydrogenation in steam absence, at 530 °C and 1 atm for styrene production. It was found the presence of vanadium trioxide and of clusters of vanadium and magnesium at different sizes on the solids. The materials showed Type II or IV nitrogen adsorption/desorption isotherms, typical of mesoporous and macroporous solids with associate micropores and Type I hysteresis, characteristic of materials with cylindrical pores. These solids showed specific surface areas between 378 and 611 m²/g. The catalysts with vanadium and magnesium showed a loss of specific surface area lower than the activated carbon during the ethylbenzene dehydrogenation. The addition of magnesium and vanadium caused an increase of catalytic activity of activated carbon and styrene selectivity. All catalysts were more active than a commercial catalyst. The catalyst containing 5% vanadium was the most promising one. This catalyst led to, in the absence of steam, to 35% of ethylbenzene conversion, about three times the value for the commercial catalyst evaluated in steam presence. It was attributed to vanadium catalytic activity and the presence of oxygenated groups in activated carbon surface which are active on the ethylbenzene dehydrogenation.

Keywords: activated carbon, ethylbenzene dehydrogenation, styrene, vanadium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Representação esquemática da estrutura do carvão ativado (RODRÍGUES-REINOSO, 1998).	6
Figura 02	Estruturas de possíveis grupos oxigenados ácidos superficiais formados na superfície do carvão ativado: (a) grupos carboxílicos; (b) grupos fenólicos; (c) anidridos carboxílicos; (d) lactonas; (e) grupos carbonílicos; (f) grupos éteres; (g) grupos lactônicos e (h) grupos quinônicos (LAHAYE, 1998).	8
Figura 03	Fluxograma resumido das etapas de preparação do catalisador de carvão ativado com metal (OLIVEIRA, 2005b).	10
Figura 04	Reações de síntese do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado (HARLAND, 1984).	13
Figura 05	Possíveis estruturas de vanádio suportadas em óxido metálicos: (a) espécies isoladas (ortovanadato); (b) espécies poliméricas; (c) VO_x em multicamadas e (d) cristais de V_2O_5 (GARCÍA-BORDEJÉ e colaboradores, 2004 b).	20
Figura 06	Diagrama ilustrando a síntese do estireno através da desidrogenação do etilbenzeno (CAVANI, 1995).	22
Figura 07	Reações paralelas que ocorrem na desidrogenação do etilbenzeno (CAVANI, 1995).	24
Figura 08	Reações consecutivas que ocorrem na desidrogenação do etilbenzeno (CAVANI, 1995).	24
Figura 09	Esquema do mecanismo provável da desidrogenação do etilbenzeno e produção de estireno (SATO, 1988). As letras A e B simbolizam os sítios ácidos e básicos, respectivamente, presentes na superfície do catalisador.	25
Figura 10	Desidrogenação oxidativa do etilbenzeno (CAVANI, 1995).	27
Figura 11	Esquema de reações químicas que ocorrem durante a desidrogenação do etilbenzeno e oxidação do hidrogênio (CAVANI, 1995).	29
Figura 12	Fluxograma das etapas de preparação dos catalisadores.	33
Figura 13	Esquema de aparelhagem utilizada na síntese do copolímero Sty-DVB	34
Figura 14	Esquema do equipamento utilizado na sulfonação do copolímero Sty-DVB (Amostra R) gerando a Amostra RS.	37
Figura 15	Esquema dos sistemas utilizados nos experimentos: (a) calcinação da Amostra RS (copolímero Sty-DVB sulfonado) e (b) carbonização da Amostra RS3 (copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado e aquecido a	37

300 °C).

- Figura 16 Esquema de sistema utilizado na ativação da Amostra RS9 (copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado aquecido a 300 °C e carbonizado a 900 °C) . 38
- Figura 17 Esquema do teste microcatalítico da desidrogenação do etilbenzeno em ausência de vapor d'água usado nos experimentos. (a) cilindro de nitrogênio; (b) saturador de etilbenzeno; (c) linha com aquecimento; (d) forno com temperatura programada; (e) reator de aço inox; (f) termopar; (g) condensador; (h) tubo coletor dos produtos da reação; (i) micro-seringa; (j) cromatógrafo gasoso e (k) computador. 43
- Figura 18 Curvas de termogravimetria e de análise térmica diferencial do carvão ativado (Amostra AC). T_s = temperatura da amostra e T_r = temperatura de referência. 45
- Figura 19 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C das amostras. (a) copolímero estireno-divinilbenzeno (R); (b) copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado (RS); (c) copolímero estireno divinilbenzeno sulfonado e aquecido a 300 °C (RS3); (d) copolímero estireno divinilbenzeno sulfonado, aquecido a 300 °C e carbonizado a 900 °C (RS9) e (e) carvão ativado (AC). 48
- Figura 20 Distribuição de tamanho de poros das amostras. (a) copolímero estireno-divinilbenzeno (R); (b) copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado (RS); (c) copolímero estireno divinilbenzeno sulfonado e aquecido a 300 °C (RS3); (d) copolímero estireno divinilbenzeno sulfonado, aquecido a 300 °C e carbonizado a 900 °C (RS9) e (e) carvão ativado (AC). 49
- Figura 21 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a - 196 °C da Amostra V/AC 5 (com 5 % de vanádio suportado em carvão ativado). 52
- Figura 22 Distribuição do tamanho de poros da Amostra V/AC 5 (com 5 % de vanádio suportado em carvão ativado). 53
- Figura 23 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C da Amostra V/AC 5 (com 5 % de vanádio) usado na desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C para a produção de estireno em ausência de vapor d'água. 56
- Figura 24 Distribuição do tamanho de poros da Amostra V/AC 5 (com 5 % de vanádio) usado na desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C para a produção de estireno em ausência de vapor d'água. 56
- Figura 25 Difratogramas de raios X das Amostras AC (carvão ativado), Mg/AC 1 (1 % de magnésio no carvão ativado) e Mg/AC 05 (0,5 % de magnésio no 59

carvão ativado). Os asteriscos indicam os picos característicos do carvão ativado.

- Figura 26 Difrátogramas de raios X das Amostras V/AC 10 (10 % de vanádio no carvão ativado), V/AC 5 (5 % de vanádio no carvão ativado), V-Mg/AC 10-05 (10% de vanádio 0,5 % de magnésio no carvão ativado), V-Mg/AC 10-1 (10 % de vanádio e 1 % de magnésio no carvão ativado), V-Mg/AC 5-05 (5% de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado) e V-Mg/AC 5-1 (5 % de vanádio e 1 % de magnésio no carvão ativado). Os asteriscos indicam os picos característicos do carvão ativado e o símbolo ε indica os picos referentes ao trióxido de vanádio. 60
- Figura 27 Difrátogramas de raios X das Amostras AC (carvão ativado), Mg/AC 1 (1 % de magnésio no carvão ativado) e Mg/AC 05 (0,5 % de magnésio no carvão ativado) após a desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C para produção de estireno em ausência de vapor d'água. Os asteriscos indicam os picos característicos do carvão ativado. 61
- Figura 28 Difrátogramas de raios X das amostras após a desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C: V-Mg/AC 10-05 (10% de vanádio 0,5 % de magnésio no carvão ativado), V-Mg/AC 5-05 (5% de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado), V-Mg/AC 10-1 (10 % de vanádio e 1 % de magnésio no carvão ativado), V-Mg/AC 5-1 (5 % de vanádio e 1 % de magnésio no carvão ativado), V/AC 5 (5 % de vanádio no carvão ativado) e V/AC 10 (10 % de vanádio no carvão ativado). Os asteriscos indicam os picos característicos do carvão ativado e o símbolo ε os picos referentes ao trióxido de vanádio. 62
- Figura 29 Micrografias eletrônicas de varredura em modo de elétrons secundários com aumento de 4.500 vezes da Amostra V-Mg/AC 5-05 (5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado) antes (a) e após (b) a desidrogenação do etilbenzeno em ausência de vapor d'água para produção de estireno. 63
- Figura 30 Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado (Amostra AC) mostrando (a) as fraturas na superfície das esferas e (b) superfície porosa do sólido. Imagens obtidas com a modalidade de elétrons secundários e 5,00 kV. 65
- Figura 31 Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado (Amostra AC) com detalhe da fratura superficial. Imagens obtidas com a modalidade de elétrons secundários e 5,00 kV. 66

- Figura 32 Micrografia eletrônica de varredura da amostra contendo 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 5-05). Imagens obtidas com a modalidade de elétrons secundários e 5,00 kV. 66
- Figura 33 Micrografia eletrônica de varredura da amostra contendo 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 5-05): (a) com detalhe nos pontos brancos e na porosidade em pontos de fratura na superfície; (b) detalhe da porosidade externa e interna. Imagens obtidas com a modalidade de elétrons secundários e 5,00 kV. 67
- Figura 34 Micrografia eletrônica de varredura da amostra contendo 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 5-05) após a desidrogenação do etilbenzeno: (a) detalhe da forma esférica (b) formação de fraturas. Imagens obtidas com a modalidade de elétrons secundários e 5,00 kV. 68
- Figura 35 Micrografias eletrônicas de varredura da amostra contendo 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 5-05) após a desidrogenação do etilbenzeno: (a) e (b) detalhe dos aglomerados; (c) detalhe das fraturas e (d) superfície porosa. Imagens obtidas com a modalidade de elétrons secundários e 5,00 kV. 69
- Figura 36 Conversão do etilbenzeno sobre o carvão ativado e os catalisadores monometálicos. (●) V/AC 5 (5 % de vanádio no carvão ativado), (▼) V/AC 10 (10 % de vanádio no carvão ativado), (▲) Mg/AC 1 (1 % de magnésio no carvão ativado), (▲) Mg/AC 05 (0,5 % de magnésio no carvão ativado) e (■) Amostra AC (carvão ativado) e em função do tempo, na desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm para a produção do estireno em ausência de vapor d'água. 72
- Figura 37 Conversão do etilbenzeno sobre o catalisador comercial e os bimetálicos (▼) V-Mg/AC 5-05 (5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado), (▲) V-Mg/AC 5-1 (5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado), (●) V-Mg/AC 10-05 (10 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado), (■) V-Mg/AC 10-1 (10 % de vanádio e 1 % de magnésio no carvão ativado), (▶) comercial operado em ausência de vapor e (○) comercial operação em presença de vapor d'água em função do tempo, na desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm para a produção do estireno. 73
- Figura 38 Seletividade a estireno apresentada pelos catalisadores monometálicos: (●) V/AC 5 (5 % de vanádio no carvão ativado), (▼) V/AC 10 (10 % de vanádio no carvão ativado), (▲) Mg/AC 1 (1 % de magnésio no carvão 74

ativado), (▲) Mg/AC 05 (0,5 % de magnésio no carvão ativado), (▼) V-Mg/AC 5-05 (5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado), (▲) V-Mg/AC 5-1 (5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado), (●) V-Mg/AC 10-05 (10 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado) e (■) V-Mg/AC 10-1 (10 % de vanádio e 1 % de magnésio no carvão ativado) em função do tempo, na desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm para a produção do estireno em ausência de vapor d'água.

Figura 39 Seletividade a estireno apresentada pelo carvão ativado e pelo catalisador comercial. (■) AC (carvão ativado), (▶) comercial operado em ausência de vapor e (○) comercial operação em presença de vapor d'água em função do tempo, na desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm para a produção do estireno.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 01 Volumes das soluções de metavanadato de amônio (5 g.L^{-1} de vanádio) (Solução A) e nitrato de magnésio ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de magnésio) (Solução B) mantidos em contato com 5 g de carvão ativado, com as respectivas concentrações metálicas nominais nos catalisadores. A massa de nitrato de magnésio refere-se à quantidade adicionada à solução de metavanadato de amônio no preparo das soluções bimetálicas. 40
- Tabela 02 Propriedades texturais dos sólidos em diferentes etapas do processo de síntese do carvão ativado. Amostra R: copolímero estireno-divinilbenzeno; Amostra RS: copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado; Amostra RS3: copolímero estireno divinilbenzeno sulfonado e aquecido a $300 \text{ }^\circ\text{C}$; Amostra RS9: copolímero estireno divinilbenzeno sulfonado, aquecido a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e carbonizado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ e Amostra AC: carvão ativado. 46
- Tabela 03 Propriedades texturais dos sólidos após a impregnação de vanádio e/ou magnésio e calcinação. Amostra V/AC 5: com 5 % de vanádio; Amostra V/AC 10: com 10 % de vanádio; Amostra Mg/AC 05: com 0,5 % de magnésio; Amostra Mg/AC 1: com 1 % de magnésio; Amostra V-Mg/AC 5-05: com 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio; Amostra V-Mg/AC 5-1: com 5 % de vanádio e 1 % de magnésio; Amostra V-Mg/AC 10-05: com 10 % de vanádio e 0,5 % de magnésio e Amostra V-Mg/AC 10-1: com 10 % de vanádio e 1 % de magnésio. 51
- Tabela 04 Propriedades texturais dos catalisadores usados na desidrogenação do etilbenzeno a $530 \text{ }^\circ\text{C}$, para a produção de estireno. Amostras AC: carvão ativado; V/AC 5: com 5 % de vanádio; V/AC 10: com 10 % de vanádio; Mg/AC 05: com 0,5 % de magnésio; Mg/AC 1: com 1 % de magnésio; V-Mg/AC 5-05: com 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio; V-Mg/AC 5-1: com 5 % de vanádio e 1 % de magnésio; V-Mg/AC 10-05: com 10 % de vanádio 54

e 0,5 % de magnésio e V-Mg/AC 10-1: com 10 % de vanádio e 1 % de magnésio.

- Tabela 05 Concentração de vanádio e de magnésio no carvão ativado, antes e após a desidrogenação do etilbenzeno em ausência de vapor d'água. Amostras V/AC 5: com 5 % de vanádio; V/AC 10: com 10 % de vanádio; Mg/AC 05: com 0,5 % de magnésio; Mg/AC 1: com 1 % de magnésio; V-Mg/AC 5-05: com 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio; V-Mg/AC 5-1: com 5 % de vanádio e 1 % de magnésio; V-Mg/AC 10-05: com 10 % de vanádio e 0,5 % de magnésio e V-Mg/AC 10-1: com 10 % de vanádio e 1 % de magnésio. 58
- Tabela 06 Concentração pontual de elementos encontrada por EDS na Amostra V-Mg/AC 5-05 (5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado) antes e após a desidrogenação do etilbenzeno. Os pontos referidos na tabela correspondem aos indicados na Figura 29. 64
- Tabela 07 Conversão (C_{EB}) do etilbenzeno e seletividade a benzeno (S_{Bz}), a tolueno (S_{Tol}) e a estireno (S_{Sty}) apresentadas pelos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm para produção de estireno após 7 h e 30 min. Amostra AC: carvão ativado; Amostra V/AC 5: com 5 % de vanádio; Amostra V/AC 10: com 10 % de vanádio; Amostra Mg/AC 05: com 0,5 % de magnésio; Amostra Mg/AC 1: com 1 % de magnésio; Amostra V-Mg/AC 5-05: com 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio; Amostra V-Mg/AC 5-1: com 5 % de vanádio e 1 % de magnésio; Amostra V-Mg/AC 10-05: com 10 % de vanádio e 0,5 % de magnésio e Amostra V-Mg/AC 10-1: com 10 % de vanádio e 1 % de magnésio. 71

SUMÁRIO

RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	4
1.1.1 Gerais.....	4
1.1.2 Específicos.....	4
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Características e aplicações do carvão ativado.....	5
2.2 Preparação do carvão ativado a partir de materiais poliméricos.....	9
2.2.1. <i>Síntese, características e aplicações do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado</i>	10
2.2.2. <i>Carbonização e ativação do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado</i>	14
2.3. Aplicações catalíticas de metais suportados em carvão ativado	17
2.4. Propriedades catalíticas dos óxidos de vanádio	19
2.5. Processos de obtenção do estireno	21
2.5.1. <i>Desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água</i>	22
2.5.1.1. <i>A química e mecanismo da desidrogenação do etilbenzeno</i>	23
2.5.1.2. <i>Catalisadores empregados na desidrogenação do etilbenzeno</i>	26
2.5.2. <i>Aspectos gerais da desidrogenação oxidativa do etilbenzeno com oxigênio</i>	27
2.5.3. <i>Aspectos gerais da desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono</i>	30
3. PARTE EXPERIMENTAL	32
3.1. Reagentes utilizados e procedência.....	32

3.2. Preparação dos catalisadores.....	33
3.2.1. Síntese do copolímero estireno-divinilbenzeno.....	34
3.2.2. Sulfonação do copolímero estireno-divinilbenzeno.....	36
3.2.3. Calcinação e carbonização do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado	36
3.2.4. Ativação do carvão.....	38
3.2.5. Adsorção do vanádio e magnésio no carvão ativado e calcinação	38
3.3. Caracterização das amostras obtidas	39
3.3.1. Análise térmica diferencial e termogravimetria.....	39
3.3.2. Medida de área superficial específica e obtenção da distribuição de poros	40
3.3.3. Análise química elementar	41
3.3.4. Análise por difração de raios X.....	41
3.3.5. Análise por microscopia eletrônica de varredura	42
3.4. Avaliação catalítica na desidrogenação do etilbenzeno em ausência de vapor d'água	42
4. RESULTADOS	45
4.1. Análise por termogravimetria e análise térmica diferencial	45
4.2. Medida de área superficial específica e obtenção da distribuição do tamanho de poros	46
4.3. Análise por espectrofotometria de absorção atômica	57
4.4. Análise por difração de raios X	58
4.5. Análise por espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura	63
4.6. Avaliação catalítica na desidrogenação do etilbenzeno	70
5. DISCUSSÃO	77
6. CONCLUSÕES	82
7. PERSPECTIVAS	84
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
9. ANEXOS	98

1. INTRODUÇÃO

O estireno é um importante intermediário químico, sendo utilizado como matéria prima na produção do poliestireno, resinas acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e uma grande variedade de polímeros que são a base da indústria do plástico. Normalmente, o estireno é produzido por dois processos:(i) desidrogenação do etilbenzeno e (ii) como subproduto da epoxidação do propeno com hidroperóxido de etilbenzeno, sobre um catalisador baseado em um complexo de molibdênio. O primeiro processo é responsável por mais de 90% da produção mundial de estireno com 25 milhões de toneladas do monômero por ano (SERAFIN,2006) e é um dos dez mais importantes processos catalíticos orgânicos (BAGHALLA, 2007; ROSSETTI, 2005; SUN, 2002).

O processo industrial é operado na faixa de 550 a 700 °C, em presença de excesso de vapor d'água superaquecido, sobre catalisadores de óxido de ferro promovidos com potássio e cromo. Apesar de conduzir a altos valores de conversão e seletividade a estireno, este catalisador apresenta rápida desativação, durante as operações industriais. Isto se deve à perda do potássio que migra para o centro ou para fora da pastilha do catalisador, à deposição de coque, à redução da fase ativa e à degradação física, sendo sua vida útil de 1 a 2 anos. O cromo diminui a sinterização do catalisador, mas apresenta o inconveniente de ser tóxico ao homem

e ao meio ambiente (SERAFIN, 2006). Além disso, o emprego do vapor d'água superaquecido aumenta os custos de obtenção do estireno.

Neste contexto, existe a demanda por catalisadores que sejam ativos e seletivos na desidrogenação do etilbenzeno e que apresentem elevada vida útil e não toxidez. Uma alternativa promissora é o uso de carvão ativado como suporte de catalisador. Esse material tem sido amplamente pesquisado como catalisador da desidrogenação do etilbenzeno, em presença de oxigênio, devido às suas propriedades texturais (RODRIGUES-REINOSO, 1998; PEREIRA, 2004 a) e às suas características de superfície, que apresenta grupos funcionais, sobretudo quinonas, responsáveis pela atividade catalítica (PEREIRA, 2004 b). Outras vantagens dos carvões ativos incluem suas propriedades ácido-base e pouca resistência difusional a líquidos e gases, quando usados em reatores de leito fixo. Além disso, esses sólidos permitem a fácil incorporação de metais na sua superfície, assim como na superfície da resina precursora (LI, 2003).

Entre os materiais carbonáceos, o carvão ativado polimérico esférico, obtido pela pirólise de polímeros em altas temperaturas e em atmosfera não oxidativa, é particularmente atrativo. Este material forma esferas regulares com elevada área superficial específica, alta capacidade de adsorção, propriedades mecânicas adequadas, granulometria regular e resistência à abrasão (BLAZSÓ, 1997).

Por outro lado, sólidos contendo vanádio, combinado ou não com magnésio têm se mostrado como catalisadores promissores para a desidrogenação do etilbenzeno. Em particular, o carvão ativado foi utilizado como suporte de catalisadores de vanádio e magnésio nessa reação, em presença de dióxido de carbono e foram observados altos valores de conversão do etilbenzeno e

seletividade a estireno (SAKURAI, 2002; OYA, 1982), indicando que estes sistemas são catalisadores promissores para produção de estireno.

Considerando esses aspectos, neste trabalho descreve-se a síntese de catalisadores de óxido de vanádio e magnésio suportados em carvão ativado obtido pela pirólise do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado. A atividade catalítica dos sólidos foi avaliada na reação de desidrogenação do etilbenzeno para a síntese de estireno, em ausência de vapor d'água, de modo a reduzir os custos operacionais na obtenção do estireno.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver catalisadores alternativos, destinados à desidrogenação do etilbenzeno para a produção de estireno em ausência de vapor d'água, que não sejam tóxicos e que sejam mais ativos e seletivos que os catalisadores comerciais.

2.2. Objetivos específicos

2.2.1. Avaliar o uso de materiais carbonáceos, obtidos pela pirólise do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado, como catalisador e/ou suporte catalítico destinado à desidrogenação do etilbenzeno em ausência de vapor d'água para a produção de estireno.

2.2.2. Investigar a influência dos tratamentos térmicos nas propriedades texturais dos carvões ativados poliméricos contendo vanádio e/ou magnésio.

2.2.3. Estudar a influência do vanádio e do magnésio nas propriedades catalíticas do carvão ativado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O carvão ativado possui diversas aplicações devido às suas características físicas e químicas (XUE; FARIA; VAR; LESAGE; PY; 2008). Esse material é caracterizado pelo alto grau de dureza, elevada resistência térmica em atmosfera inerte, elevada resistência à corrosão, elevada condutividade elétrica, presença de grupos funcionais na superfície, facilidade em adsorver íons e elevada área superficial específica (RODRIGUÉS-REINOSO, 1998). Devido a essas características, o carvão ativado se apresenta como uma alternativa tecnológica para aplicação como suportes ou catalisadores (SAKURAI, 2000).

2.1. Características e aplicações do carvão ativado

O carvão ativado constitui uma forma de grafite com estrutura amorfa ou desordenada, sendo altamente poroso e exibindo uma ampla faixa de tamanho de poros, com fendas de dimensões moleculares (MOHAN, 2006). A porosidade do carvão é gerada pelas imperfeições de pequeno tamanho entre as seções lamelares da grafite, que são dobras. Estas dobras possuem muitos defeitos estruturais e constituem uma rede tridimensional, como mostrado na Figura 01. As propriedades físicas do carvão ativado, assim como sua porosidade, são afetadas pelo tamanho



Figura 01. Representação esquemática da estrutura do carvão ativado (RODRÍGUES-REINOSO, 1998).

dos defeitos estruturais das lamelas, forma e grau de reticulação (RODRÍGUES-REINOSO, 1998). Os carvões ativados apresentam microporos, mesoporos e ultramicroporos, resultando em uma área superficial específica que pode ser superior a $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ (MOHAN, 2006). Ele exibe uma distribuição polimodal dos poros, com diâmetros variando de dimensões moleculares a muitas centenas de nanômetros (LI, 1997).

O carvão ativado possui sítios quimicamente ativos em sua superfície, com átomos de carbono insaturados nas bordas do plano basal da estrutura do grafite. Esses sítios estão associados com uma alta concentração de elétrons desemparelhados. Além disso, os planos basais dos microcristais no carvão ativado podem conter vários defeitos e deslocamentos, que são também sítios reativos (LÁSZLÓ, 2001).

Quando preparado a partir de materiais naturais, ele possui alto teor de cinzas em comparação com aquele preparado a partir de polímeros sintéticos, que

possuem teor mais baixo de cinzas e maior resistência mecânica à abrasão e à compressão. Entretanto, qualquer que seja sua origem, as propriedades adsorptivas do carvão são afetadas pela estrutura química da superfície. Essa propriedade é a mais importante para a maioria das aplicações do carvão ativado como adsorvente (BLASZÓ, 1997; MORELLI, 1990).

Muitos óxidos superficiais são formados pela carbonização incompleta seguida da ativação do material. Os heteroátomos ligados à superfície, por exemplo, oxigênio, nitrogênio, enxofre, halogênios e outros, remanescentes do material de partida, influenciam as propriedades de sorção do carvão, devido à diferença de eletronegatividade em relação ao carvão. A presença desses grupos proporciona ao carvão um caráter ácido-base e sua polaridade é fortemente afetada pela estrutura química dos vizinhos. Assim, os grupamentos funcionais na superfície do carvão diferem daqueles das moléculas orgânicas. Além disso, cada grupo se comporta de uma maneira única em um carvão ativado. Isto é um dos principais fatores da heterogeneidade da superfície do carvão (LASZLÓ, 2001; ZIELKE, 1996).

Esses grupos superficiais também podem ser formados espontaneamente no contato do carvão com o ar atmosférico, como consequência da fixação de átomos de hidrogênio, oxigênio e outros. A Figura 02 mostra apenas os grupos oxigenados que podem ser formados no carvão, que são do tipo (a) carboxílicos; (b) fenólicos; (c) anidridos carboxílicos; (d) lactonas; (e) carbonílicos; (f) éteres; (g) lactônicos e (h) quinônicos (LAHAYE, 1998).

Os carvões ativados podem ser utilizados na adsorção de gases ou líquidos e na purificação ou recuperação de produtos químicos (PARK, 2002). Ele foi produzido comercialmente pela primeira vez na Europa no início do século 19, em forma de pó, usando madeira como matéria prima.

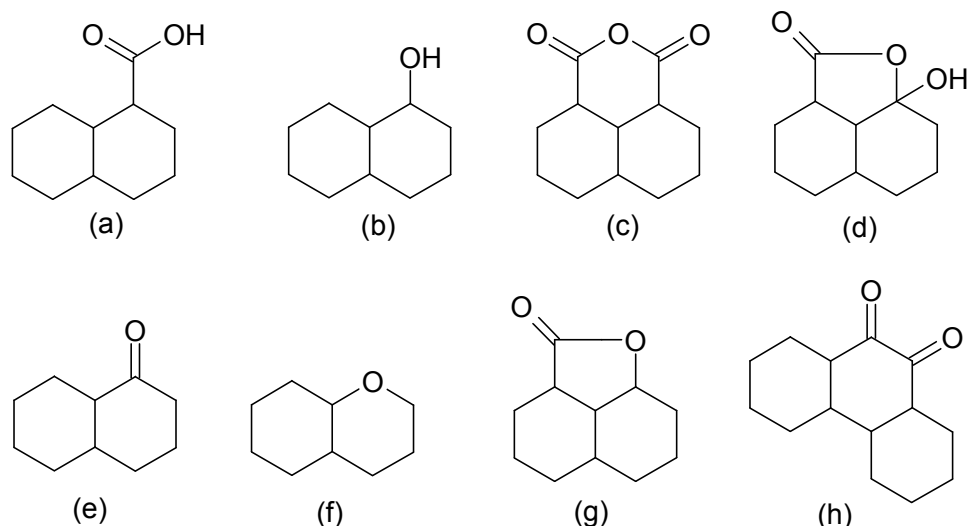


Figura 02. Estruturas de possíveis grupos oxigenados ácidos superficiais formados na superfície do carvão ativado: (a) grupos carboxílicos; (b) grupos fenólicos; (c) anidridos carboxílicos; (d) lactonas; (e) grupos carbonílicos; (f) grupos éteres; (g) grupos lactônicos e (h) grupos quinônicos (LAHAYE, 1998).

O uso do carvão ativado no tratamento de água nos Estados Unidos da América foi relatado a primeira vez em 1930, para eliminar o gosto e o odor de contaminantes da água (MOHAN, 2006). Desde então, o carvão ativado tem sido utilizado em diversas aplicações tais como adsorvente de cátions metálicos em águas (AFKHAMI, 2007), adsorção de metilmercaptanos do ar (BASHKOVA, 2005), adsorção do glicerol e do propilenoglicol em fase aquosa (PEREBOOM, 2007), suporte para biofilmes adsorventes de compostos orgânicos e de cromo hexavalente em soluções aquosas (QUINTELAS, 2006), utilização no setor energético para estocagem de hidrogênio e uso em células a combustíveis em veículos (THOMAS, 2007; ZIENLINSKI, 2007), remoção de dióxido de carbono da atmosfera por adsorção (JIONYING, 2006) e utilização como suporte catalítico em várias reações, incluindo a desidrogenação do etilbenzeno para síntese de estireno (IKENAGA, 2000).

O uso de materiais carbonáceos como suportes é devido, principalmente, a sua alta versatilidade nas propriedades texturais e superfície química, bem como sua estabilidade química em muitas condições e fácil recuperação da fase metálica ativa. Os carvões ativados podem ser usados para preparar catalisadores híbridos (suporte apresentando atividade catalítica intrínseca), conferindo ao catalisador um incremento das propriedades catalíticas e porosidade (LEMUS-YEGRES, 2006). Entre os grupos oxigenados superficiais do carvão ativado (Figura 02), os grupos carbonílicos e quinônicos apresentam atividade catalítica na desidrogenação do etilbenzeno para a produção de estireno (PEREIRA, 2004).

2.2. Preparação do carvão ativado a partir de materiais poliméricos

Os carvões ativados são preparados a partir de diversos tipos de materiais como casca de coco, madeira, lignina, petróleo, turfa, coque, ossos, sementes, serragem, cascas de arroz, resíduos de fertilizantes, borrachas e outros. As matérias primas mais utilizadas na produção de carvão ativado são a madeira (130.000 ton/ano), o carvão mineral (100.000 ton/ano), a lignina (50.000 ton/ano), a casca de coco (35.000 ton/ano) e a turfa (35.000 ton/ano) (MOHAN, 2006).

Um grande número de sólidos descartados, contendo relativamente uma grande porcentagem de produtos orgânicos, pode ser convertido em produtos carbonáceos finais com características similares às daquelas do carvão ativado. A maioria deles possui uma baixa área superficial específica e restrito volume de poros na faixa de meso e macroporos (LASZLÓ, 1998). Muitos são resíduos poliméricos, que podem ser utilizados na produção de carvão ativado através da pirólise em altas temperaturas e em atmosfera não oxidativa, gerando carvões ativados com alto grau

de pureza, condutividade elétrica e maior resistência à abrasão e compressão (LASZLÓ, 1999; GIERAK, 1995).

Dentre os materiais poliméricos utilizados como matéria-prima na produção de carvão ativado, o copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado apresenta-se como uma alternativa promissora, pois apresenta facilidade no controle do grau de reticulação e de sua estrutura porosa durante a síntese, características que podem ser modeladas de acordo com a aplicação do carvão ativado (LI, 1997).

A Figura 03 representa as etapas resumidas de síntese de carvão ativado a partir de polímeros, com base na literatura (RABELO, 1994; OLIVEIRA, 2005b; KOCIRÍK, 2001; BLAZSÓ, 1997; PUENTE, 1997).

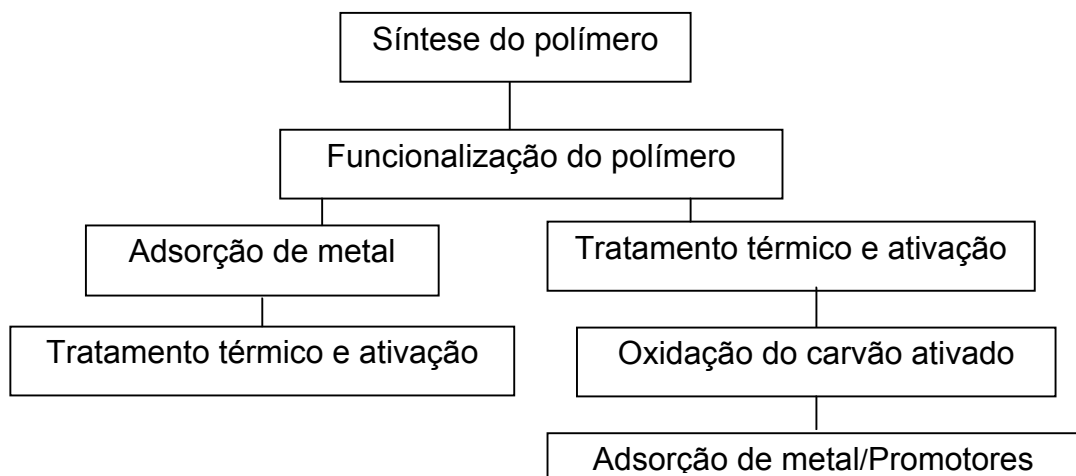


Figura 03. Fluxograma resumido das etapas de preparação do catalisador de carvão ativado com metal (OLIVEIRA, 2005b).

2.2.1. Síntese, características e aplicações do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado

O copolímero estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) é sintetizado através de polimerização em suspensão, em que os monômeros são dispersos em um meio em

que são insolúveis ou pouco solúveis, usualmente água. As gotas do monômero, dispersas na fase líquida através da agitação mecânica contínua, funcionam como microreatores de polimerização. Para evitar a coalescência da fase orgânica, que se torna viscosa à medida que a polimerização avança, são adicionados agentes estabilizadores de suspensão à fase dispersante. Eles podem ser polímeros hidrossolúveis ou partículas de substâncias inorgânicas insolúveis em água. Os sais inorgânicos hidrossolúveis também são utilizados nesse processo como aditivos para, através do efeito de exsurgimento (*salting-out*), diminuir a solubilidade da fase dispersa que pode conter, além dos monômeros, outros compostos orgânicos como solventes e o iniciador da polimerização. A grande vantagem desta técnica está, entre outros aspectos, na obtenção de partículas poliméricas na forma de pérolas, cujo tamanho pode controlado através da velocidade da agitação do meio reacional no início da polimerização ou da concentração e natureza do agente de suspensão utilizado (LUZ, 1991; KUNIN, 1982).

Após ser funcionalizado, o polímero pode ser denominado de resina de troca iônica. Estes materiais podem ser sintetizados com uma grande variedade de grupos funcionais e com fácil controle de porosidade, área superficial específica e tamanho médio de partículas. Os métodos empregados na preparação desses materiais consistem da síntese da matriz polimérica insolúvel, seguida da funcionalização dessa matriz, ou seja, da introdução de grupos funcionais que serão responsáveis pelo processo de troca iônica. Dentre os grupos funcionais que podem ser incorporados em resinas de troca iônica estão os grupos $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$ e $-\text{PO}_3^-$ em resinas do tipo catiônicas e $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$ e $-\text{NR}_3^+$ em resinas do tipo aniônicas (SILVA, 2001).

As resinas de troca iônica possuem diversas aplicações industriais devido às suas características físicas e químicas, como facilidade em adsorver íons e compostos orgânicos e possibilidade de reutilização após regeneração (PEREIRA, 1985). Dentre as aplicações das resinas de troca iônica pode-se citar sua utilização na proteção ambiental, atuando como adsorvente de compostos fenólicos em águas (DRECHNY, 2006), na remoção de proteínas tóxicas do sangue durante a hemodiálise de pacientes com problemas renais (DAVANKOV, 2000), no tratamento de águas (DUJARDIN, 2000), na utilização em colunas cromatográficas (TEIXEIRA, 2001), na adsorção do aspartame em indústrias de alimentos (BAUTISTA, 2003) e na preparação de catalisadores suportados em materiais carbonizados (MIFUNI, 2001; PALAZZI, 2000).

Os catalisadores suportados em resinas de troca iônica e em carvões ativados apresentam-se como alternativas tecnológicas atrativas, oferecendo vantagens como: (i) facilidade de separação das espécies na mistura reacional; (ii) reutilização dos catalisadores ou dos reagentes suportados após a regeneração; (iii) adaptabilidade para o processo de escoamento contínuo; (iv) redução da toxidez comparada com os de baixa massa molar e (v) seletividade mais alta aos produtos desejados e conseqüente redução das reações laterais (FORD, 1986). As propriedades superficiais e texturais do carvão ativado podem ser controladas durante o processo de síntese dos polímeros, ou seja, a natureza química e a estrutura porosa podem ser modificadas para atender aos requisitos do seu emprego como suporte catalítico em reações diversas (BIÇAK, 1996; GUTSANU, 1996).

O desenvolvimento de resinas catiônicas a partir da sulfonação de copolímeros baseados em estireno e divinilbenzeno (Figura 04), na forma de

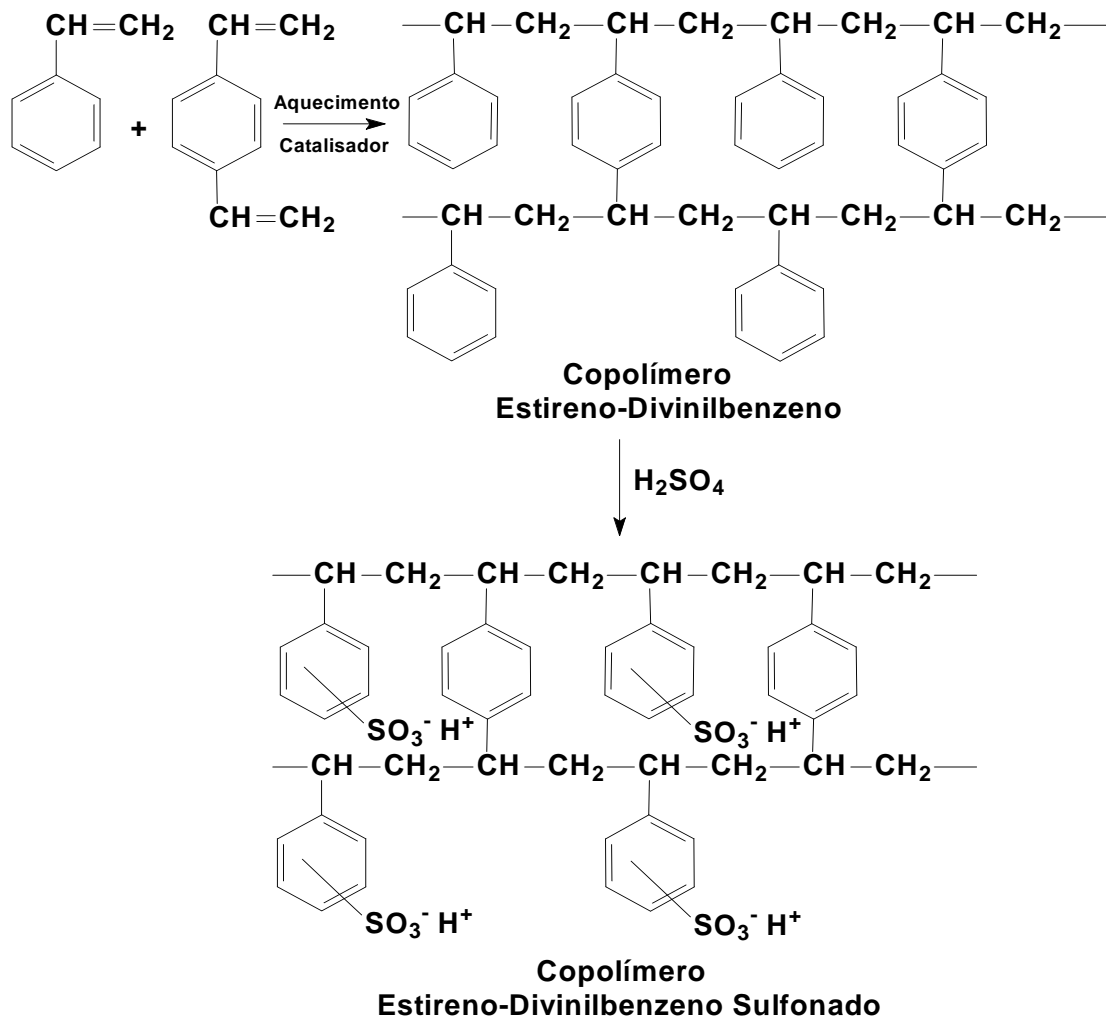


Figura 04. Reações de síntese do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado (HARLAND,1984).

partículas esféricas, proporcionou o aumento das aplicações industriais das resinas de troca iônica, pois as mesmas apresentavam o dobro da capacidade de troca das resinas catiônicas fenólicas e o triplo das zeólitas (PEREIRA, 1985; SIQUEIRA, 1989).

A sulfonação do copolímero estireno-divinilbenzeno promove a formação de muitas características desejáveis a um suporte catalítico tais como alta capacidade de troca iônica, facilidade de ser preparada como resina macroporosa e como gel, estabilidade química e térmica (120 °C), fácil funcionalização, alta resistência

mecânica, alta resistência ao choque osmótico e utilização em ampla faixa de pH (FORD, 1986). O processo de sulfonação do copolímero Sty-DVB promove a formação de ligações cruzadas (*cross-links*) originando uma matriz mais rígida, menos susceptível à contração de volume e volatilização quando aquecidos à alta temperatura (MOHAN, 2006), sendo de fundamental importância para o aumento no rendimento do produto carbonizado.

2.2.2. Carbonização e ativação do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado

A carbonização do polímero é alcançada pela calcinação, que influencia diretamente as propriedades texturais do carvão, como a área superficial específica, o volume do poro, a distribuição dos poros e, portanto, a atividade, a seletividade e a estabilidade do catalisador. Conduzida sob ar ou nitrogênio, em temperaturas elevadas, o objetivo desta etapa é gerar porosidade, resistência mecânica e térmica ao catalisador (OYA, 1982).

Durante a pirólise (tratamento térmico em ausência de oxigênio), gases e elementos não carbonáceos são volatilizados. Os resíduos retêm uma quantidade significativa de heteroátomos (principalmente oxigênio e hidrogênio) e usualmente uma alta concentração de compostos inorgânicos não voláteis. A parte rica em carvão é formada pela condensação de compostos aromáticos. Os produtos da pirólise podem ser considerados como compostos fenólicos, constituído de compostos carbonáceos e inorgânicos residuais (LASZLÓ, 1998).

Para que sejam atingidas as características desejadas do suporte polimérico carbonizado, deve-se atentar para as condições operatórias da calcinação, tais

como a natureza do gás, a razão de elevação e redução da temperatura, a temperatura final, a espessura do leito de calcinação, a presença de vapor d'água e outros. Essas variáveis influenciam consideravelmente as propriedades do catalisador final. No processo de calcinação, podem ocorrer diversas transformações tais como: (i) reações químicas de decomposição térmica dos precursores, com liberação de produtos voláteis que conferem porosidade ao catalisador; (ii) 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 e (iii) modificação da textura do sólido por sinterização ou colapso de poros (FIGUEIREDO, 1989). Um fator importante na calcinação é a seleção do precursor do agente ativo, pois a porosidade final depende, não somente das condições operatórias da calcinação, mas principalmente da natureza do precursor e da sua resistência à sinterização (DONGHWAN, 1996).

Sob condições apropriadas, muitos polímeros podem ser carbonizados sem fundir (KOCIRÍK, 2001). Pelo pré-tratamento do polímero ou do copolímero, através da suave oxidação na presença do ar, grupos oxigenados podem ser gerados na superfície do sólido e a ativação do polímero grafitizado ocorre com o aumento da área superficial específica. Como exemplo deste processo, pode-se citar a carbonização (temperaturas entre 1200–1400°C) da polianilina (PAN). Durante a fase de ativação da PAN para a formação de fibras de carbono, ocorre um rearranjo de unidades estruturais que são formadas em temperaturas relativamente baixas, tais como 400°C (DAMONDARAN, 1996).

Durante o processo de ativação, são formados espaços entre os cristais pela remoção de material carbonáceo fracamente ligado. Isto resulta na formação de canais entre as estruturas gráficas que, juntamente com as fissuras e paralelas aos

planos grafiticos, constituem a estrutura porosa dos sólido, com uma elevada área superficial específica interna. Dois tipos de ativação, física/térmica ou ativação química, criam uma estrutura com elevada área superficial específica no material de partida. As diferenças experimentais básicas entre ativação química e física são o número de estágios e a temperatura. A ativação química ocorre em um único estágio, enquanto a ativação física ocorre em dois estágios, carbonização e ativação. As temperaturas de ativação física (800–1000 °C) são mais altas que as da ativação química (200–800 °C) (MOHAN, 2006).

A ativação química também envolve a incorporação de aditivos inorgânicos, tais como cloretos metálicos (cloreto de zinco ou ácido fosfórico) no precursor antes da carbonização (URABE, 2008). Carvões com estrutura micro e mesoporosa bem distribuída, por exemplo, podem ser produzidos pela incorporação de cloreto de zinco. A ativação com hidróxido de potássio também aumenta consideravelmente a área superficial específica e o volume de poros do carvão. Os sais de amônio, o óxido de cálcio, os compostos férricos ou ferrosos, o dióxido de manganês, os sais de níquel, o ácido clorídrico, o ácido nítrico e o ácido sulfúrico também podem ser utilizados para a ativação (MOHAN, 2006).

Na produção usual de carvão ativado, durante a ativação via gaseificação, a matriz carbonácea queima parcialmente gerando poros. O tamanho das partículas queimadas é muito similar ao tamanho dos poros formados. A área superficial específica de compostos pirolisados pode ser aumentada pelo desenvolvimento de porosidade, através da ativação com vapor d'água. Neste caso, não apenas parte da matriz carbonácea queima, mas também partículas inorgânicas de tamanho coloidal são arrastadas pela mistura gasosa que passa no reator. A razão da matriz carbonácea e compostos inorgânicos influencia o processo de ativação e, assim, a

estrutura da matriz e as características superficiais dos produtos, que influenciam o comportamento da adsorção (LASZLÓ, 1998).

2.3. Aplicações catalíticas de metais suportados em carvão ativado

A elevada área superficial específica não é necessariamente o fator determinante para se obter uma elevada capacidade de adsorção do carvão. Os fatores limitantes dessa capacidade são: (i) somente a superfície molhada do carvão adsorve íons, mas a área superficial total raramente é molhada; (ii) algumas vezes o material a ser adsorvido possui o tamanho maior que os poros do carvão e (iii) a superfície química do carvão deve ter afinidade química pelas espécies adsorvidas (MOHAN, 2006). Este último fator é o mais importante no uso do carvão ativado como suporte para catalisadores metálicos (GARCÍA-BORDEJÉ, 2004 b).

O carvão ativado é um material extensivamente utilizado como suporte de metais em diversas reações catalíticas. LI e colaboradores (2003) utilizaram metais do grupo VIII suportados em carvão ativado, obtido pela carbonização do cloreto de polivinila, na carbonilação do metanol em fase vapor para a produção do ácido acético. Os sais de níquel, cobalto e ferro foram solubilizados em solução de metanol, sendo o carvão ativado disperso nessas soluções e o solvente posteriormente evaporado. Os metais suportados apresentaram elevada dispersão e os catalisadores obtidos se mostraram ativos e estáveis na carbonilação do metanol.

Em outra aplicação catalítica do carvão ativado, EL-SHEIK e colaboradores (2004) depositaram dióxido de titânio na superfície do carvão ativado para usar como fotocatalisador no abatimento de clorofenóis em águas. Os autores utilizaram três diferentes técnicas: deposição química de vapor, impregnação direta (o carvão

ativado foi aquecido com solução de tetrahidroperóxido de titânio a 140 - 150 °C até à completa evaporação da solução) e impregnação em altas temperaturas por evaporação da solução de anatase, seguido de secagem a 150 °C, por várias horas. Os mais elevados valores de dispersão da anatase no carvão ativado foram atingidos utilizando a impregnação direta, a qual proporcionou aos catalisadores valores mais elevados de atividade no abatimento de clorofenóis.

Em uma aplicação catalítica de metais suportados em carvão ativado, DANDEKAR e colaboradores (1999) desenvolveram catalisadores de óxido de cobre suportado em carvão ativado para a reação de hidrogenação do crotonaldeído. O carvão ativado foi mantido em contato com uma solução de nitrato de cobre à temperatura ambiente por 24 h, seguido de secagem a 120 °C por uma noite e posterior redução em diferentes temperaturas sob atmosfera de hidrogênio. Os catalisadores obtidos apresentaram altas atividades na reação de hidrogenação do crotonaldeído.

Os óxidos de metais suportados em carvão ativado possuem diversas aplicações na remediação de problemas ambientais. CARABINEIRO e colaboradores (2000; 2001) avaliaram catalisadores de óxido de vanádio suportado em carvão ativado no abatimento do monóxido de carbono, do dióxido de carbono, do óxido de nitrogênio e do óxido nitroso. O carvão foi impregnado com soluções diluídas de metavanadato de amônio, não sendo realizado nenhum tratamento posterior ao catalisador. Os sólidos obtidos apresentaram valores mais elevados de atividade do que o carvão isento de vanádio, indicando que o metal suportado no carvão ativado é promissor no abatimento do monóxido de carbono, do dióxido de carbono, do óxido de nitrogênio e do óxido nitroso.

O abatimento do óxido de nitrogênio por catalisadores de vanádio suportados em carvão ativado também foi avaliado por GARCÍA-BORDEJÉ e colaboradores (2004,a). Na adsorção do vanádio, o carvão ativado mesoporoso obtido pela pirólise do polietilenoglicol foi disperso em uma solução de metavanadato de amônio em ácido oxálico por 18 h, sendo posteriormente calcinado a 400 °C em atmosfera de argônio. A atividade catalítica do sólido no abatimento do óxido de nitrogênio apresentou baixos valores (6 % de conversão) em relação a um carvão macroporoso, em concordância com a baixa dispersão do óxido de vanádio no carvão ativado.

2.4. Propriedades catalíticas dos óxidos de vanádio

Devido às propriedades redox e ácido-base do óxido de vanádio, seus catalisadores têm sido extensivamente usados em um grande número de processos catalíticos. Eles incluem reações de oxidação seletiva como a conversão do butano a anidrido maleico, oxidação do o-xileno, 1,3-butadieno, metanol, monóxido de carbono, amoxidação de hidrocarbonetos, redução catalítica seletiva do óxido de nitrogênio e oxidação parcial do metano (GARCÍA-BORDEJÉ, 2004 b)

Nos catalisadores de óxido de magnésio suportado em pentóxido de vanádio ($\text{MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$), os sítios ativos consistem de aglomerados superficiais de espécies V^{5+} e V^{4+} , em coordenação octaédrica. As baixas concentrações de vanádio favorecem a formação de espécies isoladas em coordenação tetraédrica e octaédrica, enquanto que em concentrações mais elevadas, o número de espécies de vanádio em coordenação octaédrica aumenta incrementando, conseqüentemente, a atividade catalítica. A concentração de vanádio no sólido deve ser limitada, pois altas

concentrações deste metal podem formar a fase de vanadato de magnésio, que não apresenta atividade catalítica em algumas reações, como por exemplo a desidrogenação do etilbenzeno para a produção de estireno (CAVANI, 1995).

Os óxidos de vanádio apresentam forte interação com grupos hidroxílicos que podem estar presentes na superfície dos suportes catalíticos. Os estudos espectroscópicos das espécies VO_x , suportadas em diferentes óxidos metálicos, mostraram a ocorrência de cristais de pentóxido de vanádio (V_2O_5) e de espécies com ligações V-O-V. A Figura 05 ilustra os quatro tipos de espécies VO_x propostas do óxido de vanádio suportado: (a) espécies isoladas; (b) espécies diméricas (pirovanadato) ou espécies poliméricas; (c) composto VO_x tridimensional ou em camadas e (d) o composto V_2O_5 cristalizado (GARCÍA-BORDEJÉ, 2004 b). A forma como as espécies de vanádio estão dispostas no suporte possui relação direta com a atividade catalítica do óxido suportado (CAVANI, 2006).

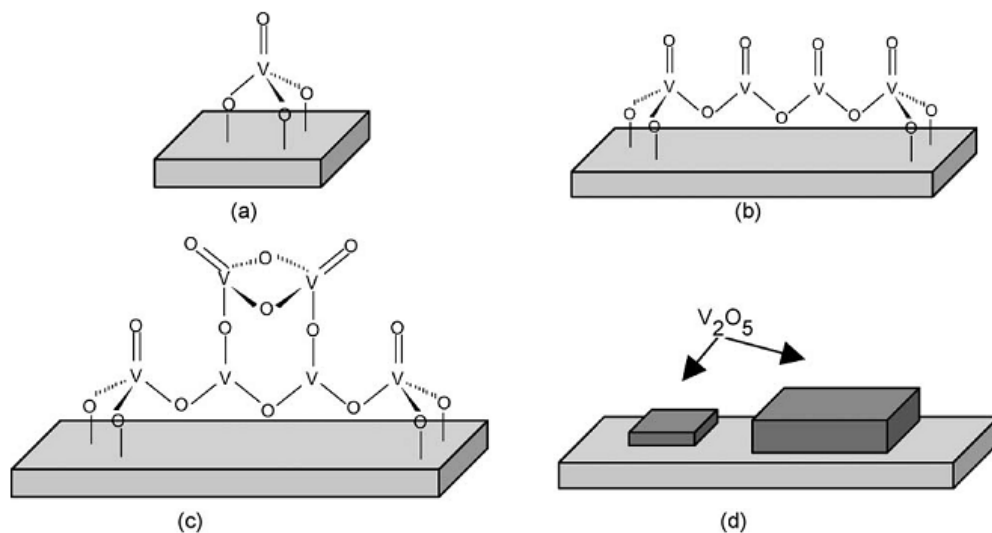


Figura 05. Possíveis estruturas de vanádio suportadas em óxido metálicos: (a) espécies isoladas (ortovanadato); (b) espécies poliméricas; (c) VO_x em multicamadas e (d) cristais de V_2O_5 (GARCÍA-BORDEJÉ e colaboradores, 2004 b).

O fato dos carvões ativados apresentarem elevada área superficial específica e grupos oxigenados superficiais como hidroxila, que funcionam como pontos de ancoramento de espécies VO_x , torna este sólido promissor como suporte de catalisadores contendo vanádio (SAKURAI, 2000).

2.5. Processos de obtenção do estireno

Existem diversas vias de obtenção do estireno, tanto industrialmente quanto em laboratório. Pode-se destacar a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, a alquilação do metanol, seguida de desproporcionamento, a epoxidação do propeno e a degradação do poliestireno reciclado (YOO, 1996).

Os dois processos mais importantes para produção do estireno são (i) a desidrogenação do etilbenzeno e (ii) como subproduto da epoxidação do propeno com hidroperóxido de etilbenzeno, sobre um catalisador baseado em um complexo de molibdênio. O primeiro processo é responsável por mais de 90% da produção mundial de estireno (BURRI, 2008; CAVANI, 1995; BURRI, 2007, BAGHALLA, 2007).

A busca por rotas alternativas de produção de estireno é decorrente da necessidade de reciclagem do reagente, devido aos baixos valores de conversão na reação de desidrogenação do etilbenzeno (limitações termodinâmicas), da necessidade de diminuir a razão vapor d'água/hidrocarboneto e da desativação do catalisador em um período de 1 a 2 anos (CAVANI, 1995). Muitas alternativas têm sido propostas para a solução destes problemas, tais como (i) desidrogenação oxidativa do etilbenzeno; (ii) desidrogenação, seguida pela oxidação do hidrogênio e (iii) catálise por membranas (KONG, 2007; BURRI, 2007; CAVANI, 1995).

A desidrogenação do etilbenzeno utilizando reatores de membranas permite a remoção do hidrogênio após a sua formação. Isto desloca o equilíbrio no sentido de formação dos produtos, conduzindo assim a um aumento de conversão do etilbenzeno (KONG, 2007). Esta rota oferece a possibilidade de operar o reator em baixas temperaturas, diminuindo as reações paralelas. O processo pode ser desenvolvido em regime autotérmico, pela desidrogenação endotérmica de uma lado da membrana e uma reação exotérmica do outro lado (CAVANI, 1995). Apesar de bons resultados apresentados por esta tecnologia, sua implementação em escala industrial requer desenvolvimentos ainda não alcançados.

2.5.1. Desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água

A Figura 06 mostra a reação de desidrogenação direta do etilbenzeno, em presença de vapor d'água, para produção de estireno, que é a rota mais empregada industrialmente. O processo industrial é conduzido na faixa de temperatura de 550 - 700 °C, em excesso de vapor d'água, sobre catalisadores de óxido de ferro promovidos com potássio e cromo (XIANG, 2007; MORÁN, 2007). Apesar do catalisador comercial apresentar elevada conversão e seletividade, ele sofre uma desativação rápida, sendo sua vida limitada a dois anos. O potássio aumenta a reatividade da hematita participando da fase ativa e reduz a formação de coque que desativa o catalisador. O cromo atua como promotor textural e minimiza a sinterização do catalisador, mas apresenta o inconveniente de ser tóxico (OHISHI, 2005). Conseqüentemente, existe uma demanda por catalisadores que sejam mais estáveis quimicamente, que possuam maior resistência mecânica e que sejam menos tóxicos (SERAFIN, 2006).

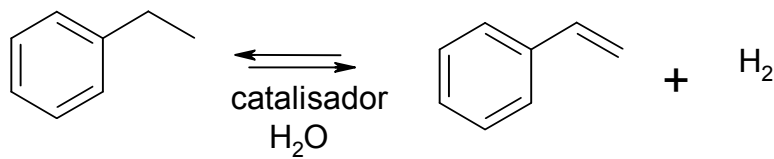


Figura 06. Diagrama ilustrando a síntese do estireno através da desidrogenação do etilbenzeno (CAVANI, 1995).

Geralmente, a desativação do catalisador comercial ocorre por quatro processos: (i) formação de depósitos de carbonáceos, que cobrem os sítios ativos e diminuem a área superficial específica do catalisador; (ii) pela perda ou redistribuição dos promotores (migração do potássio para o centro da pastilha do catalisador ou para o reator); (iii) mudança no estado de oxidação do ferro (transformação da hematita em magnetita) e (iv) degradação física do catalisador que, além de perda de área superficial específica, pode provocar problemas difusionais pela compactação dos sólidos finos no reator. Todas essas alterações ocorrem simultaneamente e são relacionadas entre si (ROSSETTI, 2005; BARTHOLOMEW, 2001).

2.5.1.1. A química e mecanismo da desidrogenação do etilbenzeno

No processo de desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor, são envolvidas reações paralelas (Figura 07) e consecutivas (Figura 8). À medida que o sistema se aproxima do equilíbrio a seletividade a estireno diminui, não pela ocorrência de reações consecutivas (Figura 8), mas devido à taxa de formação de subprodutos tornar-se mais relevante através das reações paralelas (Figura 7). De

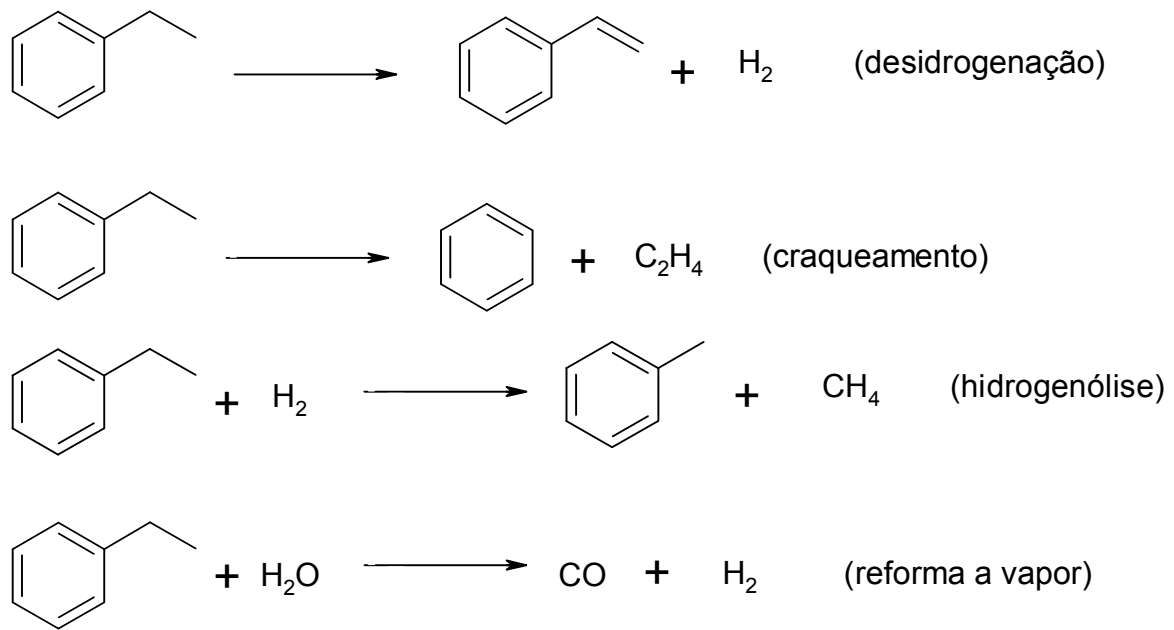


Figura 07. Reações paralelas que ocorrem na desidrogenação do etilbenzeno (CAVANI, 1995).

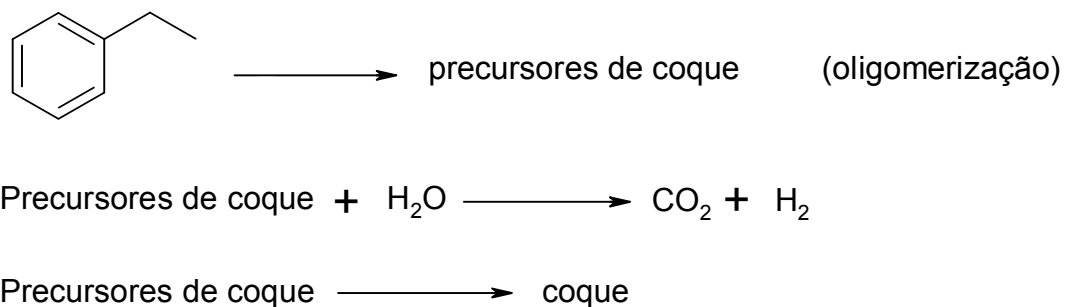


Figura 08. Reações consecutivas que ocorrem na desidrogenação do etilbenzeno (CAVANI, 1995).

fato, em baixas conversões, a seletividade ao estireno se aproxima de 100 % com diferentes composições do catalisador. As reações consecutivas (Figura 8) são as principais causadoras da desativação dos catalisadores por depósito de coque, que isola os sítios ativos do catalisador (CAVANI, 1995).

A conversão do etilbenzeno e a seletividade a estireno estão correlacionados com a basicidade do catalisador. Os sítios ácidos, que coexistem com os sítios básicos na superfície do catalisador, são importantes na adsorção do etilbenzeno (SATO, 1988). A Figura 9 apresenta um mecanismo provável da desidrogenação do etilbenzeno.

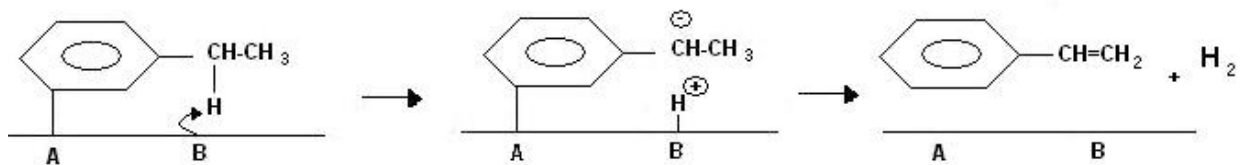


Figura 9. Esquema do mecanismo provável da desidrogenação do etilbenzeno e produção de estireno (SATO, 1988). As letras A e B simbolizam os sítios ácidos e básicos, respectivamente, presentes na superfície do catalisador.

O átomo de carbono da posição *meta* (carregado negativamente) do anel aromático do etilbenzeno se liga ao sítio ácido (deficiente de elétrons) do catalisador, ocorrendo a adsorção. Posteriormente, os átomos de α -hidrogênio do etilbenzeno, que possuem carga parcial positiva, são abstraídos pelo sítio básico do catalisador. Após a desidrogenação, a ligação do carbono do anel aromático do etilbenzeno com o sítio ácido é polarizada, ocorrendo o enfraquecimento da ligação e o desprendimento da molécula de estireno. A cinética das reações, que ocorrem na desidrogenação do etilbenzeno, depende do equilíbrio de adsorção/dessorção de etilbenzeno e estireno e esse equilíbrio é fortemente influenciado pela natureza dos sítios ácidos e básicos da superfície do catalisador. Este fator é de tal importância que, uma forte adsorção do estireno pode levar ao bloqueio dos sítios ativos do catalisador pelo produto da reação (SATO, 1988).

2.5.1.2. Catalisadores empregados na desidrogenação do etilbenzeno

Diferentes tipos de catalisadores contendo óxidos de ferro e potássio, contendo um ou mais promotores, têm sido utilizados na desidrogenação do etilbenzeno, com razão vapor d'água/hidrocarboneto de 4 a 20 e temperaturas variando entre 540 a 650 °C. O excesso de vapor contribui para o incremento da seletividade, atividade, aumento da vida útil e estabilidade do catalisador, porém aumenta o custo energético (CAVANI, 1995). Esses efeitos são consequência de fatores como: (i) o deslocamento do equilíbrio para conversões mais elevadas à etilbenzeno, através de um decréscimo da pressão parcial do etilbenzeno e do hidrogênio; (ii) o vapor d'água aquecido misturado com a carga de alimentação do reator fornece a temperatura ideal para reação; (iii) há um decréscimo da quantidade de coque e de precursor de coque pela reação de reforma a vapor; (iv) aumenta a velocidade de formação da fase ativa (KFeO_2), minimizando a desativação nas condições de reação (HIRANO, 1986).

A promoção do catalisador pelo potássio leva à formação do dióxido de ferro e potássio (KFeO_2) ternário, que é uma fase ativa na desidrogenação do etilbenzeno (STOBBE, 1992). Essa fase estável, ativa e seletiva parece ser dependente da concentração de íons ferro III e íons potássio com uma razão ótima de 1:1 de $\text{Fe}^{3+}/\text{K}^+$, sob as condições de reação e em baixa razão vapor d'água/hidrocarboneto. A pequena diferença relativa entre a energia de ativação das amostras de ferro promovido com potássio (28-36 kcal/mol) e não promovidos com potássio (39 kcal/mol) sugere que os sítios ativos são similares, em ambos catalisadores e que o potássio apenas incrementa o número e a estabilidade de sítios ativos na reação catalisada com óxido de ferro (COUTER, 1995).

Diversos outros catalisadores têm sido avaliados nesta reação em presença e em ausência de vapor d'água superaquecido (HOLTZ, 2008 a,b; OLIVEIRA, 2003; LEITE, 2004; SANTOS, 2006; RAMOS, *in press*; SANTOS, doi 10.1016/j.cattod.2007.12.052). Os óxidos de zircônio, de lantânio, de cério, as ferritas de cobre e vanádio, os óxidos de cobre e vanádio suportados em diferentes sólidos foram avaliados e apresentaram elevada atividade na desidrogenação do etilbenzeno e elevada seletividade ao estireno.

2.5.2. Aspectos gerais da desidrogenação oxidativa do etilbenzeno com oxigênio

A desidrogenação oxidativa do etilbenzeno é baseada na reação mostrada na Figura 10.

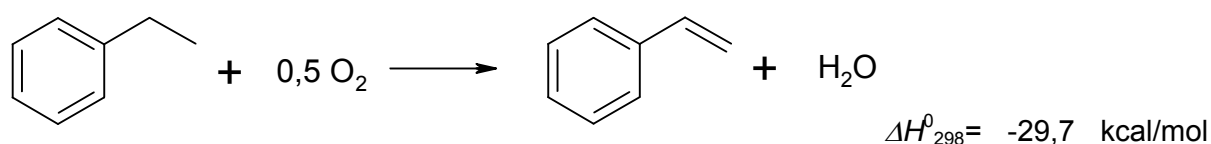


Figura 10. Desidrogenação oxidativa do etilbenzeno (CAVANI, 1995).

A utilização do oxigênio na reação tem por objetivos (i) obter uma conversão quase completa do etilbenzeno em estireno e, assim, diminuir os custos de separação (o processo de desidrogenação opera em conversões inferiores a 65 %); (ii) eliminar ou diminuir consideravelmente o uso de vapor d'água superaquecido (a razão vapor d'água/hidrocarboneto utilizada no processo de desidrogenação é 5/1) e (ii) alcançar elevada seletividade (90 % na desidrogenação) para minimizar o desperdício de etilbenzeno (CAVANI, 1995).

Para que se alcance a maximização dos produtos dessa reação, é necessário obter altos valores de conversão e seletividade. A produção de estireno com valores próximos à conversão completa (> 65 %) reduz os custos de purificação do produto; por outro lado, uma elevada seletividade a estireno diminui o desperdício de etilbenzeno e, também, simplifica a remoção de calor da reação (BELOMESTNYKH, 1992; CAVANI, 1995).

Esse processo de síntese do estireno exige um alto controle operacional, para evitar explosões e catalisadores baseados em óxidos metálicos com força ácida intermediária e de difícil obtenção. Além disso, essa rota de síntese favorece a formação de grandes quantidades de subprodutos oxigenados, o que inviabiliza sua utilização no processo industrial para a produção de estireno (PEREIRA, 2004 b; CAVANI, 1995).

Uma rota alternativa é a desidrogenação do etilbenzeno, seguida de oxidação do hidrogênio. Esse processo apresenta a vantagem de gerar a energia necessária para suprir a endotermicidade da reação e o deslocamento do equilíbrio da reação pelo consumo do hidrogênio leva a rendimentos a estireno mais altos (CAVANI, 1995). A Figura 11 mostra a reação de desidrogenação do etilbenzeno, seguida de oxidação do hidrogênio.

O catalisador utilizado na reação deve apresentar uma oxidação seletiva ao hidrogênio, ser resistente a altas temperaturas (550 - 650 °C) e à presença de vapor d'água e deve apresentar alta atividade para que todo oxigênio injetado na zona de oxidação seja consumido. Essa tecnologia utiliza catalisadores baseados em óxido de ferro suportado em alumina. Os óxidos de terras raras, que apresentam estabilidade na presença do vapor, são utilizados como dopantes. No processo, são utilizados dois catalisadores, um com a função de desidrogenar o etilbenzeno e

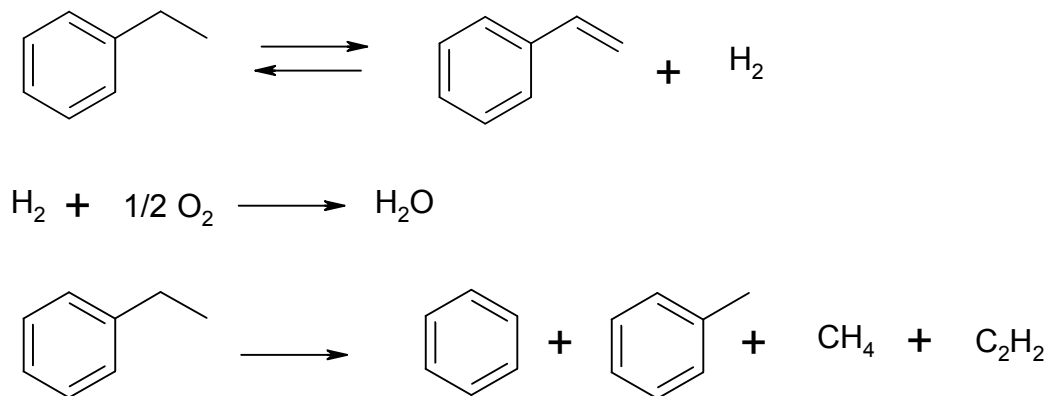


Figura 11. Esquema de reações químicas que ocorrem durante a desidrogenação do etilbenzeno e oxidação do hidrogênio (CAVANI, 1995).

outro de oxidar o hidrogênio (CAVANI, 1995). São exemplos desses catalisadores os sistemas $SnO_2-P_2O_5$, ZrO_2 , $SiO_2-Al_2O_3$, $Al(PO_3)_3$, $Ce_4(P_2O_7)_3$ e o carvão molsieve CMS AX21. Entre eles, o mais promissor foi o carvão molsieve CMS AX21 (obtido pela pirólise da poliacrilonitrila), apresentando conversão do etilbenzeno de 80 % e seletividade a estireno de 90 %, com a vantagem de operar a 350 °C, temperatura esta mais baixa que aquela utilizada com os demais catalisadores (GRUNEWALD , 1990).

Dentre os óxidos de metais de transição, o óxido misto de vanádio e magnésio é um dos catalisadores mais ativo e seletivo na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno para a produção de estireno. Esse catalisador, obtido pela mistura mecânica dos óxido de magnésio e pentóxido de vanádio, apresentou 62 % de conversão do etilbenzeno e 84% de seletividade a estireno, operando na temperatura de 450 °C (CHANG e colaboradores, 1995). Esse material foi sintetizado por impregnação, por SAKURAI e colaboradores (2002) e avaliado na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno a 600 °C, em presença de dióxido de carbono. Ele apresentou 82 % de conversão do etilbenzeno e 90 % de seletividade a

estireno. Os catalisadores contendo vanádio são extensamente utilizados na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono, para a produção de estireno (LARRONDO, 2005; PARK, 2003; VISLOVSKIY, 2002).

2.5.3. Aspectos gerais da desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono

O dióxido de carbono, o principal agente causador do efeito estufa, pode ser utilizado como um oxidante em larga escala industrial em processos de desidrogenação do etilbenzeno. O efeito do dióxido de carbono nesta reação depende consideravelmente do tipo de catalisador utilizado (HONG, 2006).

As principais vantagens do uso de dióxido de carbono, na desidrogenação do etilbenzeno, estão na possibilidade de remoção do hidrogênio produzido como água, pela reação inversa de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água e na remoção de depósito de coque pelo dióxido de carbono (MAMEDOV, 1995).

Diversas pesquisas (MATSUI, 1991; HIRANO, 1986, LIU, 2008) sobre o uso do dióxido de carbono como agente oxidante na desidrogenação do etilbenzeno mostraram seu efeito positivo sobre a reação. Foi empregado um catalisador de óxido de ferro suportado em carvão ativado, que exibiu uma elevada atividade através do ciclo redox entre o óxido de ferro e o ferro metálico (MATSUI, 1991).

Em uma outra pesquisa sobre esta reação, SAKURAI e colaboradores (2000) avaliaram o desempenho catalítico do óxido de vanádio suportado em carvão ativado. Eles observaram uma alta conversão do etilbenzeno e seletividade a estireno. O catalisador mais promissor apresentou 54 % de conversão do

etilbenzeno e 81 % de seletividade a estireno quando conduzido na temperatura de 650 °C.

Outros sistemas, tais como catalisadores de vanádio suportado em alumina foram também avaliadas na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono, empregando-se diversos aditivos (V-Me/Al, Me=Mg, P, Cr, Mo e Sb). Os catalisadores produziram estireno como principal produto e somente pequenas quantidades de benzeno e tolueno, como subprodutos líquidos da reação; traços de metano também foram observados nos produtos gasosos. Todos os catalisadores apresentaram alta seletividade a estireno (> 94 %) e aquele de vanádio suportado em alumínio mostrou alto rendimento inicial a estireno (70,7 %), indicando que o vanádio é o componente ativo na reação. Entretanto, o rendimento a estireno decresceu significativamente de 70,7 % para 57,1 % após 4 h de reação, apesar da seletividade a estireno ter sido incrementada de 94,5 % para 97,5 % (VISLOVSKIY, 2002).

A desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono, apesar de apresentar várias vantagens, ainda não é utilizada industrialmente pois, requer mudanças operacionais nas plantas de desidrogenação, que ainda se encontram em fase de estudos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes utilizados e procedência

- Ácido clorídrico P.A. – Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.
- Ácido nítrico P. A. – Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.
- Ácido oxálico P. A. – VETEC Química Fina Ltda.
- Ácido sulfúrico P. A. – Quimex
- Álcool etílico P.A. – Proquimios
- Biftalato de potássio P. A. – Quimibrás Indústrias Químicas S. A.
- Cloreto de sódio P.A. – Dinâmica
- Dicloroetano P.A. – Synth
- Divinilbenzeno Pureza Comercial – Nitriflex S. A. Indústria e Comércio
- Estireno Pureza Comercial – Nitriflex S. A. Indústria e Comércio
- Etilbenzeno P.A. – VETEC Química Fina Ltda.
- Fenolftaleína P.A. – E. Merck A. G.
- Gelatina 99,8% – Synth
- Heptano P. A. – Dinâmica
- Hidróxido de sódio P. A. – VETEC Química Fina Ltda.
- Hidroxietilcelulose P.A. – Fluka Chemie AG
- Metavanadato de amônio P. A. – VETEC Química Fina Ltda.
- Nitrato de magnésio hexa-hidratado P. A. – VETEC Química Fina Ltda.

- Nitrogênio gasoso 99,996% – White Martins 5.0 Analítico
- Peróxido de benzóila P. A. – VETEC Química Fina Ltda.
- Tolueno P. A. – Isofar

3.2. Preparação dos catalisadores

O copolímero estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) foi preparado por polimerização em suspensão. A resina polimérica obtida foi sulfonada e, em seguida, calcinada. Foi realizada, posteriormente, a carbonização do sólido e sua ativação, obtendo-se o carvão ativado. Este material foi mantido em contato com soluções aquosas de vanádio e/ou magnésio, sendo o solvente posteriormente evaporado, obtendo-se uma série de catalisadores com diferentes teores de metais. Essas etapas estão mostradas na Figura 12.

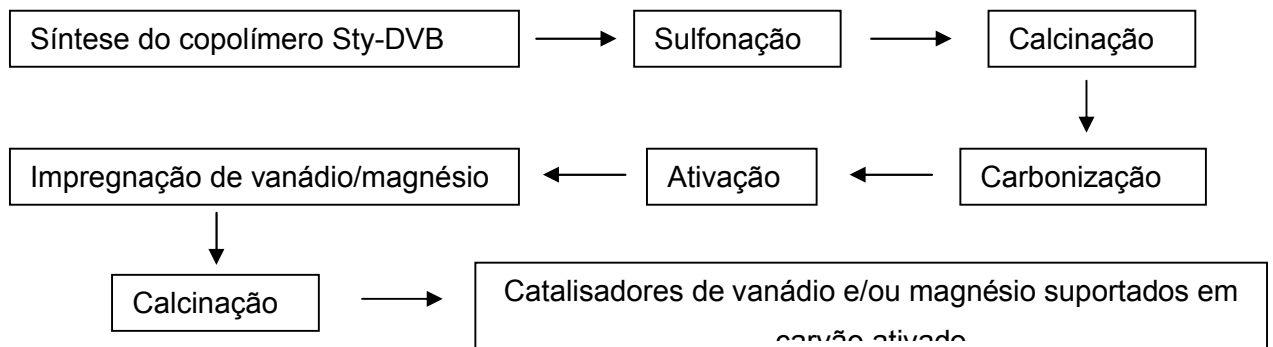


Figura 12. Fluxograma das etapas de preparação dos catalisadores.

3.2.1. Síntese do copolímero estireno-divinilbenzeno

O copolímero estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) foi sintetizado através de polimerização em suspensão aquosa, em presença de diluentes inertes. A síntese do copolímero foi realizada pela mistura da fase aquosa com a fase orgânica, em uma razão de 4. Como reator, foi utilizado um balão de fundo redondo de 2000 mL, provido de agitador mecânico, borbulhador de nitrogênio, condensador de refluxo e termômetro (Figura 13).

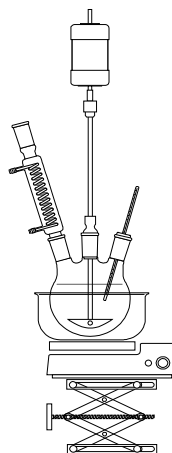


Figura 13. Esquema de aparelhagem utilizada na síntese do copolímero Sty-DVB.

A fase aquosa era constituída de gelatina e hidroxietilcelulose (agentes de suspensão) e cloreto de sódio, correspondendo a um volume de 1.326 mL. Uma massa de 5,967 g de hidroxietilcelulose (0,45 % da fase aquosa) foi solubilizada em 100 mL de água destilada sob agitação magnética por 24 h. Em outro béquer, foi pesado 1,59 g de gelatina (0,12 % da fase aquosa) e solubilizada em 100 mL de água destilada a 50 °C, sob agitação magnética nas 2 h anteriores ao início da reação. Foi pesada uma massa de 7,956 g de cloreto de sódio (0,6 % da fase aquosa), a qual foi solubilizada em 100 mL de água destilada em temperatura

ambiente sob agitação magnética por 15 min. As soluções de gelatina, hidroxietilcelulose e cloreto de sódio foram, então, transferidas para o reator e o volume completado para 1.326 mL (volume total da fase aquosa) e a mistura foi submetida à agitação mecânica por 10 min, a 400 rpm.

A fase orgânica era constituída pelos monômeros estireno e divinilbenzeno, pelos diluentes tolueno e heptano e pelo peróxido de benzoíla (agente iniciador de polimerização). O volume total da fase orgânica era 331,5 mL, correspondente à 25 % da fase aquosa. Adicionou-se 16,5 mL de estireno (15 % em mol dos monômeros) e 116,1 mL de divinilbenzeno (85 % em mol dos monômeros) a um béquer. Foram adicionados 3,577 g de peróxido de benzoíla (1% em mol em relação aos monômeros) ao béquer contendo os monômeros, mantendo-se o sistema por agitação, por 5 min. Em seguida adicionou-se, ao béquer, uma solução contendo 30 mL de tolueno (15 % do volume total dos diluentes) e 170 mL de heptano (85 % do volume total de diluentes). O volume total dos diluentes correspondeu a 166 % do volume total dos monômeros. A fase orgânica foi mantida sob agitação magnética, por 10 min e, em seguida, adicionada gota a gota à fase aquosa contida no balão volumétrico.

O sistema, contendo a mistura da fase aquosa e orgânica, foi aquecido em banho de óleo a 70 °C, com agitação mecânica (500 rpm). Um borbulhador de nitrogênio foi conectado ao balão e um fluxo de 20 mL/min foi passado na mistura reacional por 5 min. O sistema foi mantido sob agitação por 24 h, sendo posteriormente realizada a separação do sólido (esferas do copolímero Sty-DVB).

O copolímero Sty-DVB foi, então, lavado com 500 mL de água a 50 °C por quatro vezes e, em seguida lavado com etanol a 50 °C. Este procedimento foi repetido até que a solução não apresentasse coloração esbranquiçada quando

colocada em contato com a água, indicando que o copolímero estava livre de monômeros residuais ou diluentes.

O copolímero Sty-DVB purificado (Amostra R) foi seco em estufa a 70 °C, por 24 h, sendo posteriormente separado por faixas granulométricas em um sistema de peneiras acopladas a uma agitador mecânico. A faixa granulométrica de 125 - 250 µm apresentou um rendimento de aproximadamente 90 % (200 g), sendo esta a faixa escolhida para o prosseguimento deste trabalho.

3.2.2. Sulfonação do copolímero estireno-divinilbenzeno

A resina seca foi transferida para um béquer contendo ácido sulfúrico concentrado, com um volume igual a quinze vezes a massa da resina (1 g de copolímero/15 mL de ácido sulfúrico). A mistura foi aquecida a 70°C e agitada mecanicamente (Figura 14). Após 30 min, adicionou-se dicloroetano em um volume igual a seis vezes a massa da resina, mantendo-se a temperatura constante (70 °C) durante as 3 h e 30 min, após a completa adição dos reagentes. Após 4 h de reação, a resina foi lavada com a solução-mãe diluída com 2% do seu volume de água destilada. A proporção de diluição foi aumentada gradativamente após cada lavagem do copolímero sulfonado para 5, 10, 20, 30%, até atingir 100% de diluição, ou seja, até que o filtrado apresentasse pH 6,0, obtendo-se a Amostra RS.

3.2.3. Calcinação e carbonização do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado

A Amostra RS foi aquecida a 300 °C em uma estufa, por 2 h (Figura 15a), para a eliminação da água intersticial e a decomposição dos grupos sulfônicos

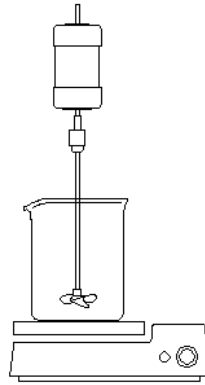


Figura 14. Esquema do equipamento utilizado na sulfonação do copolímero Sty-DVB (Amostra R) gerando a Amostra RS.

(Oliveira, 2005 b), gerando a Amostra RS3. Esse sólido foi, então, carbonizado a 900 °C sob fluxo de nitrogênio ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), por 3 h (Figura 15b), gerando a Amostra RS9. Os aquecimentos foram conduzidos numa taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, intercalados com resfriamentos à temperatura ambiente.

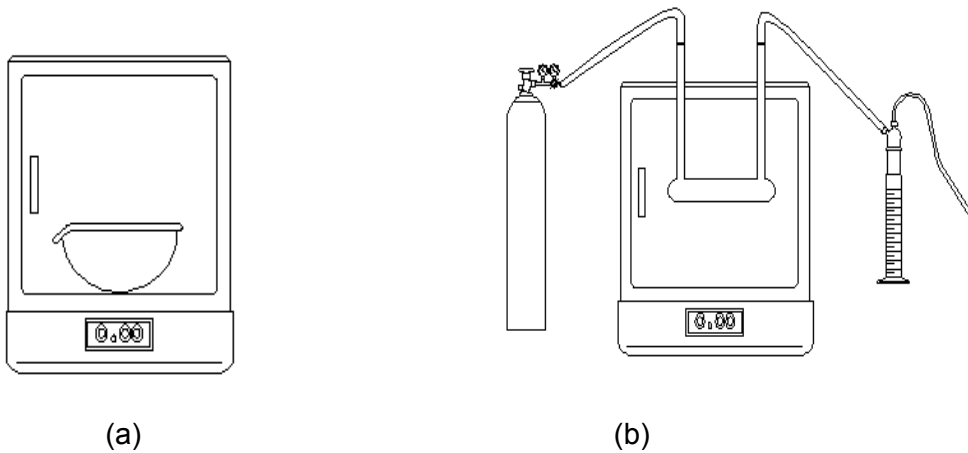


Figura 15. Esquema dos sistemas utilizados nos experimentos: (a) calcinação da Amostra RS (copolímero Sty-DVB sulfonado) e (b) carbonização da Amostra RS3 (copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado e aquecido a 300 °C).

3.2.4. Ativação do carvão

A Amostra RS9 foi ativada a 800 °C por 2 h, sob fluxo ascendente de nitrogênio ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) saturado com vapor d'água, em uma cela de ativação de quartzo (Figura 16), obtendo-se o carvão ativado (Amostra AC). Foi utilizada uma rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e resfriamento à temperatura ambiente.

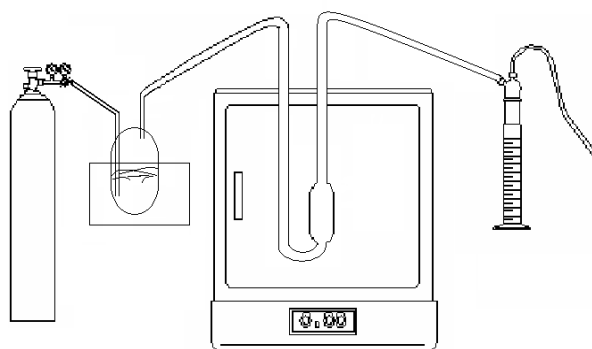


Figura 16. Esquema de sistema utilizado na ativação da Amostra RS9 (copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado aquecido a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e carbonizado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$).

3.2.5. Adsorção do vanádio e magnésio no carvão ativado e calcinação

Foram colocados 11,597 g de metavanadato de amônio e 23,667 g de ácido oxálico em um béquer contendo 700 mL de água destilada, que foram agitados magneticamente até à completa solubilização (SHIJU, 2005). Essa solução foi transferida para um balão volumétrico e avolumada para 1000 mL, obtendo-se uma solução de vanádio na concentração de $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

No preparo da solução de magnésio, foram adicionados 1,076 g de nitrato de magnésio hexahidratado, em um béquer contendo 100 mL de água destilada, sob agitação magnética. A mistura foi agitada até à completa solubilização do nitrato de

magnésio. A solução obtida foi transferida para um balão volumétrico e avolumada para 200 mL, obtendo-se uma solução de magnésio na concentração de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

As soluções bimetálicas de vanádio e magnésio foram obtidas solubilizando 0,269 g ou 0,538 g de nitrato de magnésio hexahidratado nas soluções de metavanadato de amônio preparadas anteriormente. Foram utilizadas 5 g de carvão ativado em cada adsorção. O volume de cada solução e a quantidade de nitrato de magnésio, adicionado à solução de metavanadato de amônio, utilizados na adsorção, assim como as concentrações nominais dos metais nos suportes, estão apresentados na Tabela 01. Cada sistema foi mantido em repouso por 24 h, sendo posteriormente realizada a evaporação a vácuo do solvente a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Os sólidos obtidos foram calcinados a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, por 1 h, sob fluxo de 100 mL.min^{-1} de nitrogênio, utilizando taxas de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, finalmente resfriados à temperatura ambiente.

3.3. Caracterização das amostras obtidas

3.3.1. Análise térmica diferencial e termogravimetria

As transformações químicas durante a carbonização e estabilidade térmica do carvão ativado foram avaliadas através de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), obtidas em um equipamento TGA/DTA 851E da Mettler Toledo. O experimento foi realizado em atmosfera de nitrogênio, em uma faixa de temperatura de 25 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento $5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ e utilizada uma massa de 5 mg do material.

Tabela 01. Volumes das soluções de metavanadato de amônio (5 g.L^{-1} de vanádio) (Solução A) e nitrato de magnésio ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de magnésio) (Solução B) mantidos em contato com 5 g de carvão ativado, com as respectivas concentrações metálicas nominais nos catalisadores. A massa de nitrato de magnésio refere-se à quantidade adicionada à solução de metavanadato de amônio no preparo das soluções bimetálicas.

Catalisador	Solução A (mL)	Solução B (mL)	Massa de nitrato de magnésio (g)	Teor de vanádio(%)	Teor de magnésio (%)
V/AC 5	50	-	-	5	-
V/AC 10	100	-	-	10	-
Mg/AC 05	-	50	-	-	0,5
Mg/AC 1	-	100	-	-	1,0
V-Mg/AC 5-05	50	-	0,269	5	0,5
V-Mg/AC 5-1	50	-	0,538	5	1,0
V-Mg/AC 10-05	100	-	0,269	10	0,5
V-Mg/AC 10-1	100	-	0,538	10	1,0

3.3.2. Medida de área superficial específica e obtenção da distribuição de poros

As medidas de área superficial específica e de porosidade foram realizadas em um equipamento Micromeritics modelo ASAP 2020. Todas as amostras foram previamente secas em estufa por 24 h. Aproximadamente 0,15 - 0,20 g de cada amostra foi colocada em uma cela de vidro, que foi evacuada até $10 \text{ } \mu\text{mHg}$ e aquecida numa taxa de $10 \text{ } ^\circ\text{C.min}^{-1}$ sob fluxo de nitrogênio até $200 \text{ } ^\circ\text{C}$, por 60 min. Esta etapa teve como objetivo remover umidade e compostos voláteis do sólido. Posteriormente, a amostra foi pesada novamente e submetida a uma segunda etapa

de limpeza sob vácuo de 1 μmHg . Em seguida, a cela foi imersa em nitrogênio líquido e foram realizadas as medidas. Foi usado o método de Brunauer-Emmet - Teller (BET) para calcular a área superficial específica e o modelo matemático de Barret-Joyner-Halenda (BJH) no cálculo da distribuição do tamanho de poros.

3.3.3. Análise química elementar

As concentrações de vanádio e de magnésio nos catalisadores, antes e após a desidrogenação do etilbenzeno, foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, em um equipamento Perkin-Elmer 306. A abertura das amostras foi conduzida aquecendo-se aproximadamente 0,02 g dos sólidos, em 5 mL de ácido nítrico concentrado, até à ebulição durante 1 h. A solução filtrada foi transferida para um balão volumétrico e avolumada para 50 mL com água destilada, sendo posteriormente determinada a concentração dos metais.

O equipamento pertence ao Centro de Tecnologia Mineral (METAGO) do Estado de Goiás.

3.3.4. Análise por difração de raios X

As análises por difração de raios X foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD6000, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$). Os experimentos foram conduzidos a 40 kV e 30 mA. As amostras foram analisadas pelo método do pó, colocando-se a amostra em um porta amostra de vidro e levada ao equipamento, que foi ajustado para varrer a amostra numa faixa de 2θ de 10° a 80° , com velocidade de varredura de $2^\circ.\text{min}^{-1}$.

3.3.5. Análise por microscopia eletrônica de varredura

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada utilizando um equipamento Dual Beam FIB 100 - BEI, empregando a modalidade de elétrons secundários (SEI). Os catalisadores foram colocados sobre um filme de carbono e não sofreram nenhum tratamento prévio ou recobrimento metálico. As condições de análise foram variadas em cada experimento, sendo que estas se encontram em cada micrografia.

O equipamento pertence ao Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.4. Avaliação catalítica na desidrogenação do etilbenzeno em ausência de vapor d'água

A atividade catalítica dos sólidos foi avaliada na reação de desidrogenação do etilbenzeno em ausência de vapor d'água. Os experimentos foram conduzidos à pressão atmosférica e 530 °C, sob fluxo de nitrogênio (85 mL/min). O leito catalítico, contendo aproximadamente 0,300 g de catalisador, foi sustentado sobre lã de quartzo e acondicionado em um reator de aço inox. O esquema do teste catalítico está representado na Figura 17.

Inicialmente, o reator contendo o catalisador foi aquecido sob fluxo de nitrogênio até à temperatura de reação. Após a temperatura do forno atingir 530 °C e a temperatura do saturador atingir 77 °C, a corrente de nitrogênio foi desviada para o saturador contendo etilbenzeno. Durante as medidas, a corrente de nitrogênio (85 mL/min) borbulhava dentro do saturador de aço inox (imerso em banho de óleo)

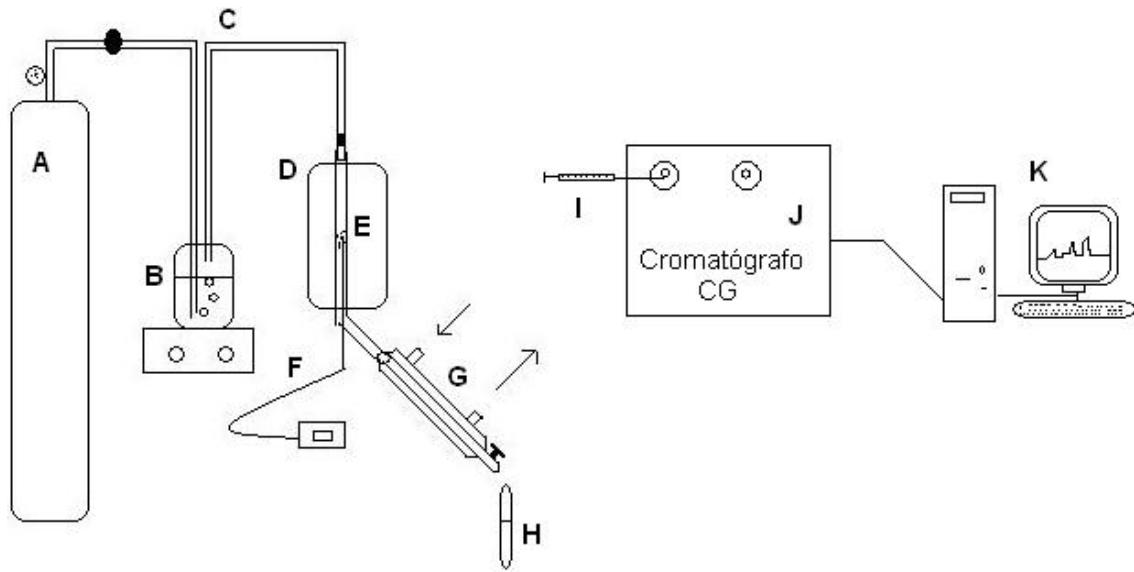


Figura 17. Esquema do teste microcatalítico da desidrogenação do etilbenzeno em ausência de vapor d'água usado nos experimentos. (a) cilindro de nitrogênio; (b) saturador de etilbenzeno; (c) linha com aquecimento; (d) forno com temperatura programada; (e) reator de aço inox; (f) termopar; (g) condensador; (h) tubo coletor dos produtos da reação; (i) micro-seringa; (j) cromatógrafo gasoso e (k) computador.

contendo etilbenzeno a $77\text{ }^{\circ}\text{C}$. A corrente resultante foi conduzida, por uma tubulação de aço inox aquecida a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, até o reator contido em um forno a $600\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após 2 h de reação, a primeira fração dos produtos na saída do reator foi coletada em um condensador à temperatura de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. As coletas foram realizadas em intervalos de 30 min, até completar 7 h e 30 min de reação. A fração coletada no condensador foi injetada, com auxílio de uma microseringa, em um cromatógrafo a gás da Instrumentos Cromatográficos LTDA modelo CG 37-D equipado com detector de ionização em chama e uma coluna empacotada. As condições de análise foram: temperatura da coluna de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura do detector de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura do injetor de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e vazão do hidrogênio (gás de arraste) de 30 mL/min .

Ao final do teste catalítico, a corrente de nitrogênio que passava pelo saturador foi interrompida, sendo desviado para o reator contendo o catalisador, que foi resfriado até à temperatura ambiente. As condições de reação foram ajustadas, de modo a eliminar os limites difusionais e obter conversões de 10% com o catalisador comercial.

A conversão do etilbenzeno e seletividade a estireno foram calculadas de acordo com as Equações (01 e 02), respectivamente.

$$\text{Conversão do etilbenzeno} = \frac{\%_{\text{EBe}} - \%_{\text{EB}}}{\%_{\text{EBe}}} \times 100 \quad (01)$$

$$\text{Seletividade a estireno} = \frac{\%_{\text{Sty}}}{(\%_{\text{EBe}} - \%_{\text{EB}})} \times 100 \quad (02)$$

em que:

$\%_{\text{EBe}}$ é a porcentagem de etilbenzeno na corrente que entra no reator.

$\%_{\text{EB}}$ é a porcentagem de etilbenzeno na corrente que sai do reator.

$\%_{\text{Sty}}$ é a porcentagem de estireno na corrente de saída do reator.

Após a reação, os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X, medida de área superficial específica e de porosidade, análise química elementar e microscopia eletrônica de varredura.

4. RESULTADOS

4.1. Análise por termogravimetria e análise térmica diferencial

As curvas de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) do carvão ativado (Amostra AC) são apresentadas na Figura 18. Através da termogravimetria, verificou-se que o carvão ativado (Amostra AC) apresentou uma perda de massa de 1% em baixas temperaturas devido à perda de umidade (confirmado pelo pico endotérmico entre 50 e 100 °C no gráfico de DTA) e uma perda mais acentuada após 650 °C devido à queima de material carbonáceo. A elevada estabilidade térmica do carvão ativado em temperaturas inferiores a 650 °C possibilita seu uso como suporte catalítico na desidrogenação do etilbenzeno, que ocorre na temperatura de 530 °C.

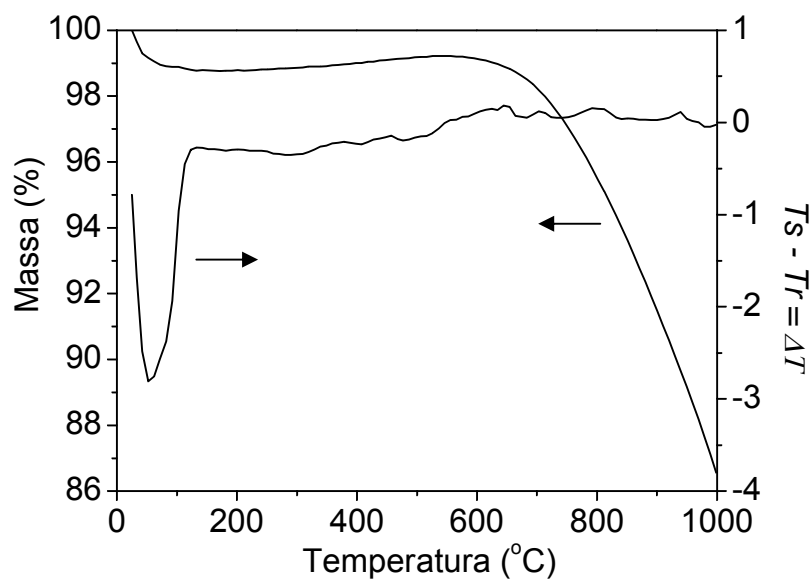


Figura 18. Curvas de termogravimetria e de análise térmica diferencial do carvão ativado (Amostra AC). T_s = temperatura da amostra e T_r = temperatura de referência.

4.2. Medida de área superficial específica e obtenção da distribuição do tamanho de poros

A Tabela 02 apresenta as propriedades texturais dos precursores e do carvão ativado em diferentes etapas do processo de síntese.

Tabela 02. Propriedades texturais dos sólidos em diferentes etapas do processo de síntese do carvão ativado. Amostra R: copolímero estireno-divinilbenzeno; Amostra RS: copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado; Amostra RS3: copolímero estireno divinilbenzeno sulfonado e aquecido a 300 °C; Amostra RS9: copolímero estireno divinilbenzeno sulfonado, aquecido a 300 °C e carbonizado a 900 °C e Amostra AC: carvão ativado.

Amostras	Sg _{BET} (m ² /g)	Sg microporos <i>t-plot</i> (m ² /g)	Vol. poros BJH (cm ³ /g)	Vol. microporos (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poro (nm)
R	480	nd	1,39	nd	13
RS	282	nd	0,99	nd	14
RS3	275	57	0,80	0,03	15
RS9	503	342	0,52	0,18	13
AC	611	437	0,60	0,23	13

nd = não determinado

Através da comparação dos valores de área superficial específica da resina estireno-divinilbenzeno original (R) e da sulfonada (RS) mostrados na Tabela 02, verificou-se que o processo de sulfonação causou o colapso de alguns poros do material, ocasionando a diminuição da área superficial específica e do volume de poros, sem causar alterações significativas no diâmetro médio de poros dessas amostras. Entretanto, a calcinação da resina sulfonada (Amostra RS) não alterou a área superficial específica do sólido (Amostra RS3). As áreas e os volumes de microporos das Amostras R e RS não puderam ser determinadas devido à baixa

interação dos sólidos com o nitrogênio, em concordância com outros trabalhos (PEREIRA, 1985). Observou-se que o processo de carbonização da Amostra RS3 (resina sulfonada e calcinada a 300 °C) a 900 °C (Amostra RS9), sob fluxo de nitrogênio, gerou micro e mesoporos no sólido causando um aumento da área superficial específica e da área de microporos, assim como do volume de microporos, mas não provocando alterações significativas no diâmetro médio dos poros. O processo de ativação da resina sulfonada, calcinada e carbonizada (Amostra RS9), gerando a Amostra AC, provocou um aumento da área e do volume dos microporos.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C das amostras são mostradas na Figura 19. Todos os sólidos apresentaram isotermas do tipo II ou IV, típicas de materiais macroporosos e mesoporosos com microporos associados, em que pode ocorrer adsorção em multicamadas ou condensação capilar a pressões relativas inferiores à unidade (FIGUEIREDO, 2001). O fato das isotermas serem similares entre si indica que os tratamentos térmicos não alteraram significativamente a estrutura porosa do material. De acordo com a classificação da IUPAC, todas as isotermas apresentaram histereses do Tipo H1, típica de sólidos com poros cilíndricos.

A Figura 20 mostra as curvas de distribuição de poros das amostras obtidas. Verifica-se uma diminuição do volume de poros do copolímero Sty-DVB (Amostra R) devido ao processo de sulfonação (Amostra RS). Os tratamentos térmicos posteriores também causaram diminuição do volume de poros, com exceção da ativação com vapor d'água (Amostra AC) que causou um pequeno aumento do volume de poros em relação ao processo de carbonização (Amostra RS9). O copolímero Sty-DVB (Amostra R) apresentou uma distribuição unimodal de poros

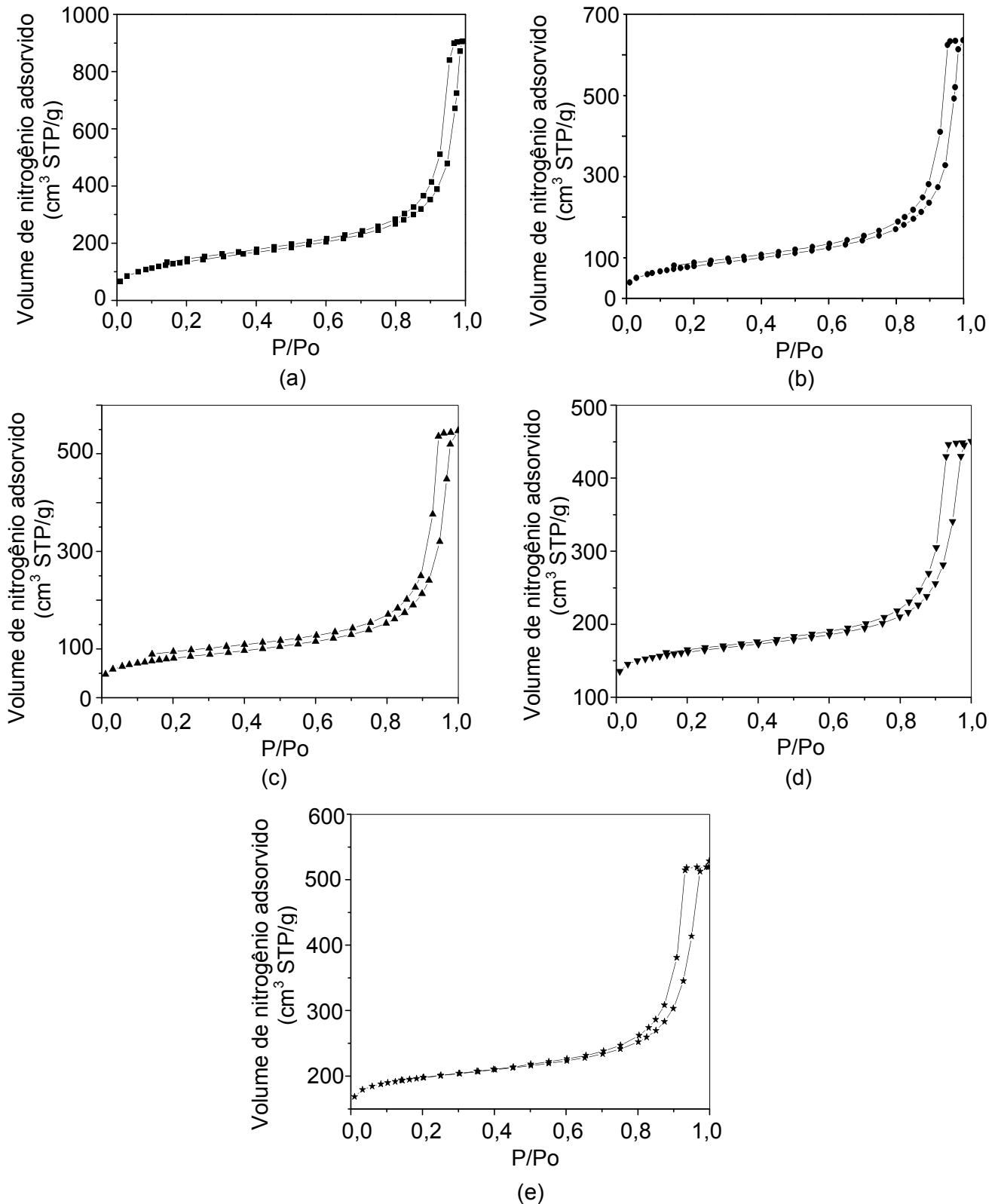


Figura 19. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ das amostras. (a) copolímero estireno-divinilbenzeno (R); (b) copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado (RS); (c) copolímero estireno divinilbenzeno sulfonado e aquecido a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (RS3); (d) copolímero estireno divinilbenzeno sulfonado, aquecido a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e carbonizado a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (RS9) e (e) carvão ativado (AC).

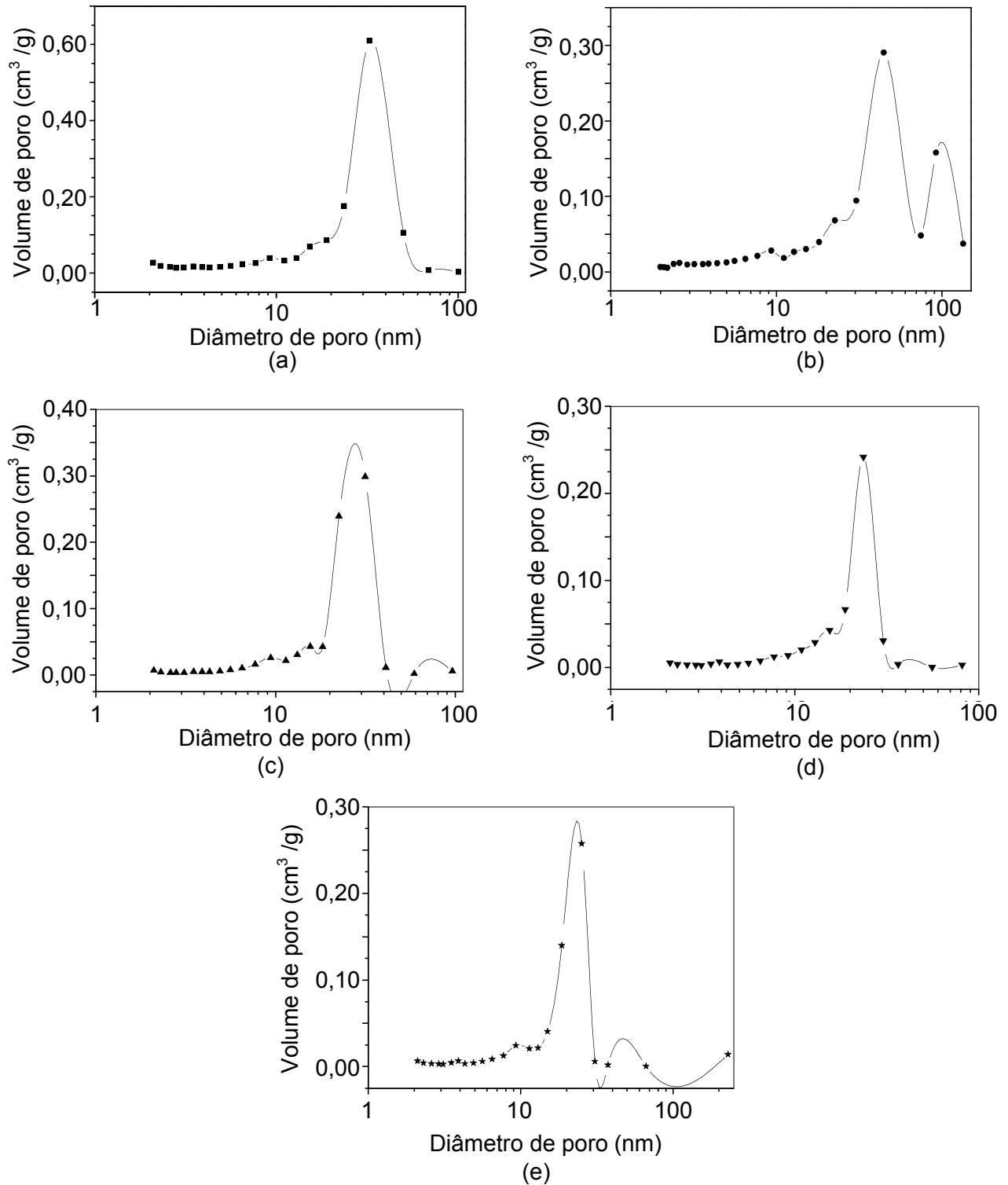


Figura 20. Distribuição de tamanho de poros das amostras. (a) copolímero estireno-divinilbenzeno (R); (b) copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado (RS); (c) copolímero estireno divinilbenzeno sulfonado e aquecido a 300 °C (RS3); (d) copolímero estireno divinilbenzeno sulfonado, aquecido a 300 °C e carbonizado a 900 °C (RS9) e (e) carvão ativado (AC).

com domínio de mesoporos na faixa de 20-50 nm. O processo de sulfonação (Amostra RS) alterou a distribuição dos poros do material, deslocando a faixa de mesoporos para 30-50 nm, com desenvolvimento de macroporos na faixa de 70-90 nm. A amostra sulfonada e calcinada a 300 °C (Amostra RS3) apresentou domínio de mesoporos na faixa de 20-40 nm, enquanto aquela carbonizada a 900 °C (Amostra RS9) apresentou uma faixa mais estreita de mesoporos variando de 20-30 nm. O carvão ativado (Amostra AC) apresentou domínio de mesoporos entre 15-30 nm.

As propriedades texturais dos sólidos, após a impregnação com vanádio e magnésio, são apresentadas na Tabela 03. Foi verificada, de forma geral, uma relação direta entre o teor de metal suportado e a redução da área superficial específica, área de microporos, volume de poro e microporo dos sólidos; quanto mais alto o teor de metal suportado, mais baixo foi o valor desses parâmetros. O único parâmetro que não foi alterado pela impregnação e calcinação foi o diâmetro médio dos poros, que permaneceu entre 13 e 14 nm. A adição do vanádio causou a redução da área superficial específica, principalmente devido à redução da área de microporo. Quanto maior o teor de vanádio adsorvido, maior foi a redução do volume de poros e microporos. A adição do magnésio ao carvão ativado não alterou a área superficial específica e a área de microporos do sólido. O volume de poros e de microporos também não foi alterado e não foi observada influência da concentração do magnésio nesses parâmetros. Os valores da área superficial específica, da área de microporos, do volume de poros e de microporos apresentados pelos catalisadores monometálicos de magnésio, foram os mesmos apresentados pelo carvão ativado (Amostra AC), dentro do erro experimental (10 %). Nos catalisadores

Tabela 03. Propriedades texturais dos sólidos após a impregnação de vanádio e/ou magnésio e calcinação. Amostras V/AC 5: com 5 % de vanádio; V/AC 10: com 10 % de vanádio; Mg/AC 05: com 0,5 % de magnésio; Mg/AC 1: com 1 % de magnésio; V-Mg/AC 5-05: com 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio; V-Mg/AC 5-1: com 5 % de vanádio e 1 % de magnésio; V-Mg/AC 10-05: com 10 % de vanádio e 0,5 % de magnésio e V-Mg/AC 10-1: com 10 % de vanádio e 1 % de magnésio.

Amostras	Sg _{BET} (m ² /g)	Sg microporos <i>t-plot</i> (m ² /g)	Vol. poros BJH (cm ³ /g)	Vol. microporos (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poro (nm)
V/AC 5	450	312	0,46	0,16	13
V/AC 10	357	229	0,42	0,12	13
Mg/AC 05	587	421	0,56	0,22	13
Mg/AC 1	577	413	0,54	0,22	13
V-Mg/AC 5-05	432	309	0,43	0,16	14
V-Mg/AC 5-1	448	311	0,46	0,16	13
V-Mg/AC 10-05	378	250	0,43	0,13	14
V-Mg/AC 10-1	382	264	0,41	0,14	14

bimetálicos, foi observado que a redução da área superficial específica, da área de microporos, do volume de poros e de microporos foi a mesma sofrida pelos sólidos contendo apenas o vanádio. A redução no valor desses parâmetros está diretamente relacionada à concentração de vanádio nos sólidos e não é influenciada pela quantidade de magnésio.

A Figura 21 apresenta a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C da Amostra V/AC 5. A curva corresponde a uma isoterma do Tipo II ou IV, característica de materiais meso e macroporosos com microporos associados, além

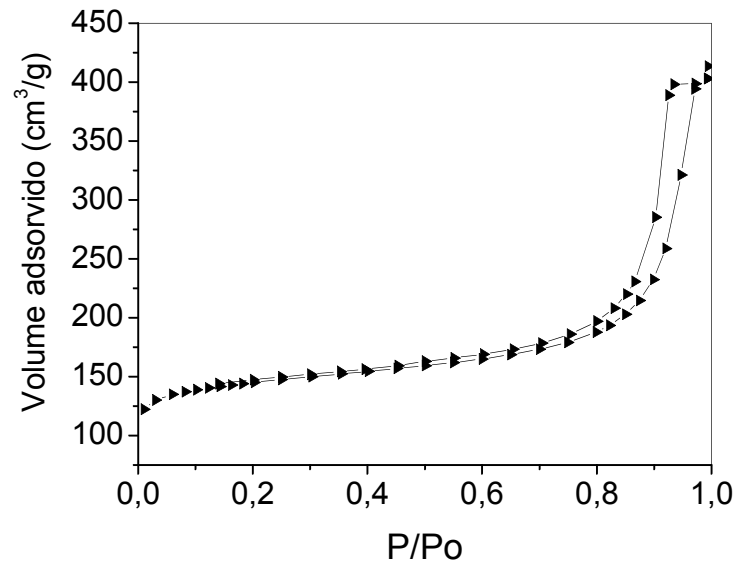


Figura 21. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a - 196 °C da Amostra V/AC 5 (com 5 % de vanádio suportado em carvão ativado).

de apresentar uma histerese do Tipo H1 característica de sólidos com poros cilíndricos.

Todos os catalisadores apresentaram isotermas de adsorção e dessorção similares àsquelas da Amostra V/AC 5, que são mostradas nos Anexos I ao VII. Isto indica que a impregnação do vanádio e magnésio no carvão ativado, e sua posterior calcinação, não alteraram a estrutura porosa dos sólidos.

A curva de distribuição de poros da Amostra V/AC 5 (com 5 % de vanádio suportado em carvão ativado) é apresentada na Figura 22. Nota-se o domínio de mesoporos na faixa de 15-30 nm, que é a mesma faixa de domínio de mesoporos apresentada pelo carvão ativado (Amostra AC), indicando que a presença do metal não provocou alteração na distribuição dos poros do material. Todos os catalisadores apresentaram curvas de distribuição do tamanho de poros (Anexos I ao VII) semelhantes à da Amostra V/AC 5, com distribuição unimodal de poros com

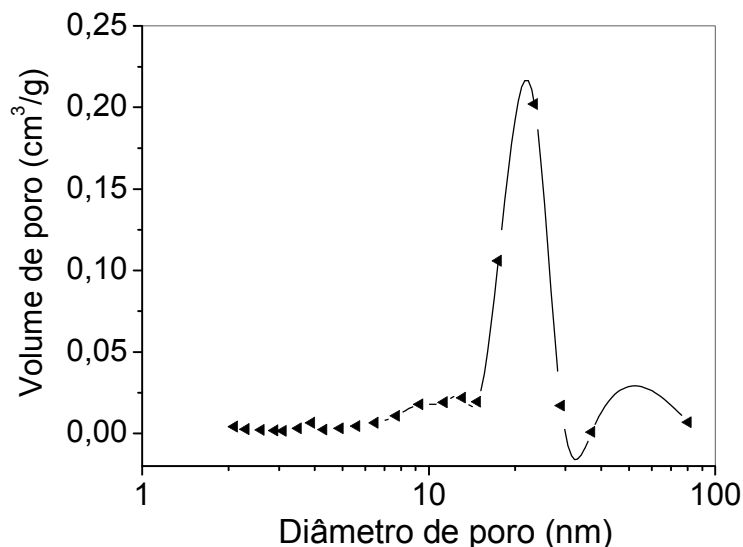


Figura 22. Distribuição do tamanho de poros da Amostra V/AC 5 (com 5 % de vanádio suportado em carvão ativado).

domínio de mesoporos na faixa de 15-30 nm. Isto indica que a distribuição do tamanho de poros não foi afetada pelos teores de vanádio e magnésio impregnados no suporte, na faixa de 5-10 % e 0,5-1 %, respectivamente.

Após a avaliação catalítica na desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C para a produção de estireno em ausência de vapor d'água, os sólidos apresentaram valores de área superficial específica muito inferiores aos apresentados pelos catalisadores novos (Tabela 04). O carvão ativado (Amostra AC) apresentou maior perda de área superficial específica durante a desidrogenação do etilbenzeno, sugerindo que o vanádio e o magnésio atuam como promotores texturais do carvão ativado. Foi observado que nos catalisadores monometálicos de vanádio, a quantidade de metal não influenciou a redução da área superficial específica e da área de microporos. O volume de microporos e diâmetro médio de poros não foi influenciado pela concentração de vanádio. Nos catalisadores contendo apenas magnésio, foi observado que o aumento na sua concentração provocou uma maior redução da área superficial específica, não afetando o volume de poros e o

Tabela 04. Propriedades texturais dos catalisadores usados na desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C, para a produção de estireno. Amostras AC: carvão ativado; V/AC 5: com 5 % de vanádio; V/AC 10: com 10 % de vanádio; Mg/AC 05: com 0,5 % de magnésio; Mg/AC 1: com 1 % de magnésio; V-Mg/AC 5-05: com 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio; V-Mg/AC 5-1: com 5 % de vanádio e 1 % de magnésio; V-Mg/AC 10-05: com 10 % de vanádio e 0,5 % de magnésio e V-Mg/AC 10-1: com 10 % de vanádio e 1 % de magnésio.

Amostras usadas	Sg _{BET} (m ² /g)	Sg microporos <i>t-plot</i> (m ² /g)	Vol. poros BJH (cm ³ /g)	Vol. microporos (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poro (nm)
AC	89	16	0,36	0,008	16
V/AC 5	116	16	0,45	0,008	15
V/AC 10	103	14	0,37	0,007	14
Mg/AC 05	377	221	0,50	0,117	14
Mg/AC 1	279	139	0,47	0,073	14
V-Mg/AC 5-05	102	14	0,41	0,007	16
V-Mg/AC 5-1	112	20	0,41	0,010	15
V-Mg/AC 10-05	110	17	0,41	0,009	15
V-Mg/AC 10-1	103	15	0,40	0,008	15

diâmetro médio de poro. A presença isolada de magnésio inibiu significativamente a perda de área de microporos.

Após a avaliação catalítica, foi observado que os sólidos contendo vanádio e magnésio apresentaram os mesmos valores de área superficial específica dos catalisadores contendo apenas o vanádio, e não sofreram influência pela variação das concentrações de vanádio e magnésio. A presença de magnésio nos catalisadores bimetálicos não influenciou significativamente nenhum dos parâmetros texturais, sendo eles praticamente os mesmos observados com os catalisadores

contendo apenas o vanádio. A amostra contendo 0,5 % de magnésio (Amostra Mg/AC 05) apresentou menor perda de área superficial específica e de área de microporos, assim como de volume de poros. De forma geral, houve um pequeno aumento no diâmetro médio de poros devido à obstrução de alguns microporos, fazendo com que a média do diâmetro dos poros fosse maior.

As isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores usados foram similares às dos catalisadores novos, apenas apresentando um menor volume de nitrogênio adsorvido decorrente da redução da área superficial específica dos catalisadores, durante o teste catalítico. A Figura 23 apresenta a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ da amostra contendo 5 % de vanádio (V/AC 5). O sólido apresentou isoterma do Tipo II ou IV, típica de materiais meso e macroporos com microporos associados. A histerese observada na isoterma da Amostra V/AC 5 corresponde ao Tipo H1, relacionada a materiais que possuem poros no formato cilíndrico. Todos catalisadores usados apresentaram isotermas semelhantes àquela da Figura 23, que são mostradas nos Anexos VIII ao XIV.

A distribuição do tamanho de poros dos catalisadores não foi afetada pela reação de desidrogenação. Todos catalisadores usados apresentaram uma distribuição unimodal dos poros com domínio de mesoporos na faixa de 15 - 30 nm. A Figura 24 apresenta a distribuição do tamanho de poros do catalisador com 5 % de vanádio (Amostra V/AC 5) usado na desidrogenação do etilbenzeno para a produção de estireno em ausência de vapor d'água. As curvas de todas as amostras foram similares à Figura 24 e são apresentadas nos Anexos VIII ao XIV.

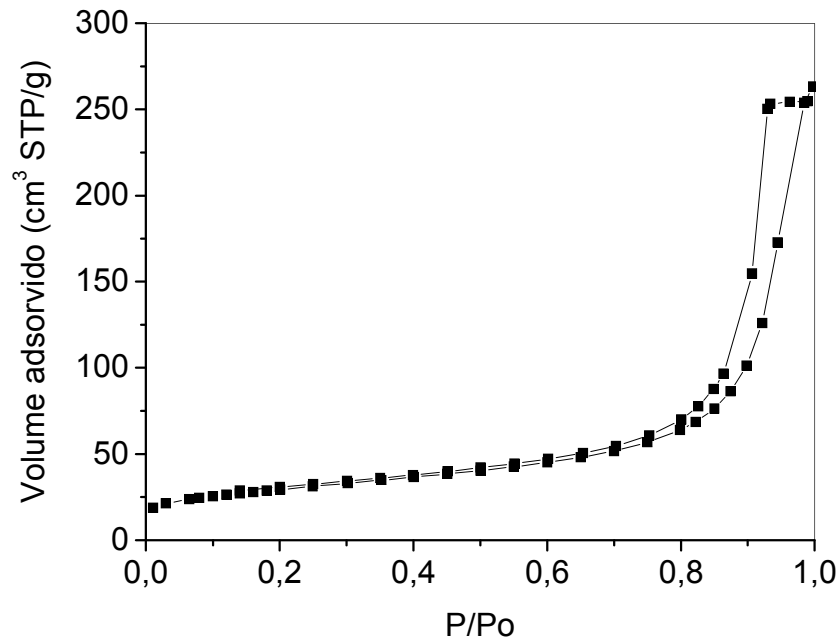


Figura 23. Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ da Amostra V/AC 5 (com 5 % de vanádio) usado na desidrogenação do etilbenzeno a $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a produção de estireno em ausência de vapor d'água.

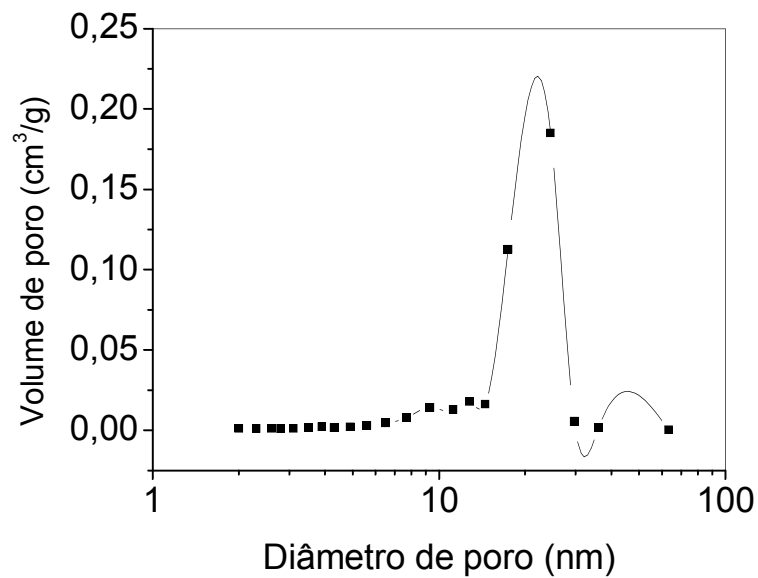


Figura 24. Distribuição do tamanho de poros da Amostra V/AC 5 (com 5 % de vanádio) usado na desidrogenação do etilbenzeno a $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a produção de estireno em ausência de vapor d'água.

4.3. Análise química elementar

Os teores de vanádio e de magnésio no carvão ativado, antes e após a desidrogenação do etilbenzeno em ausência de vapor d'água, são apresentados na Tabela 5. Nota-se que os valores obtidos experimentalmente, foram muito próximos aos nominais. A amostra contendo 10 % de vanádio (Amostra V/AC 10) apresentou uma concentração de vanádio superior ao valor nominal, provavelmente devido à uma perda de massa do carvão ativado durante a calcinação. Observou-se que as concentrações de vanádio e de magnésio nos sólidos foram inferiores aos valores nominais pois, provavelmente durante a evaporação da água por rotaevaporação, parte desses metais ficou aderida à parede do balão. A adsorção do vanádio não foi influenciada pela presença do magnésio, e vice-versa, sendo que as adsorções dos dois metais resultaram em sólidos com concentrações de vanádio e magnésio semelhantes aos catalisadores monometálicos.

Os resultados de análise química, dos catalisadores usados na desidrogenação do etilbenzeno, mostraram uma perda de vanádio em torno de 20 % de todos catalisadores contendo vanádio, durante a reação. A diminuição das concentrações de vanádio e de magnésio foram constantes, independente se estes foram adsorvidos isolados ou juntamente. A Amostra V-Mg/AC 10-1 foi a que mostrou maior perda de magnésio, em torno de 15 %. A concentração de magnésio nas amostras com 0,5 % de magnésio (Mg/AC 05) e com 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (V-Mg/AC 5-05) foi constante, indicando que estas espécies foram estabilizadas pela reação com os sítios ácidos residuais do carvão ativado. A baixa

Tabela 5. Concentração de vanádio e de magnésio no carvão ativado, antes e após a desidrogenação do etilbenzeno em ausência de vapor d'água. Amostras V/AC 5: com 5 %

de vanádio; V/AC 10: com 10 % de vanádio; Mg/AC 05: com 0,5 % de magnésio; Mg/AC 1: com 1 % de magnésio; V-Mg/AC 5-05: com 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio; V-Mg/AC 5-1: com 5 % de vanádio e 1 % de magnésio; V-Mg/AC 10-05: com 10 % de vanádio e 0,5 % de magnésio e V-Mg/AC 10-1: com 10 % de vanádio e 1 % de magnésio.

Catalisadores	Teor de vanádio (%) antes da reação	Teor de magnésio (%) antes da reação	Teor de vanádio (%) após a reação	Teor de magnésio (%) após a reação
V/AC 5	5,03	-	3,91	-
V/AC 10	11,46	-	8,97	-
Mg/AC 05	-	0,44	-	0,44
Mg/AC 1	-	0,96	-	0,96
V-Mg/AC 5-05	4,56	0,42	3,73	0,42
V-Mg/AC 5-1	4,73	0,93	3,84	0,87
V-Mg/AC 10-05	8,82	0,44	7,20	0,38
V-Mg/AC 10-1	8,82	0,89	7,18	0,76

perda dos metais indica que o vanádio e o magnésio estão fortemente adsorvidos no carvão ativado, nas condições experimentais estudadas.

4.4. Análise por difração de raios X

A Figura 25 mostra os difratogramas de raios X do carvão ativado (Amostra AC) e do magnésio suportado em carvão ativado, nas concentrações de 0,5 (Mg/AC 05) e 1 % (Mg/AC 1). Foi observado que a adição e a concentração do

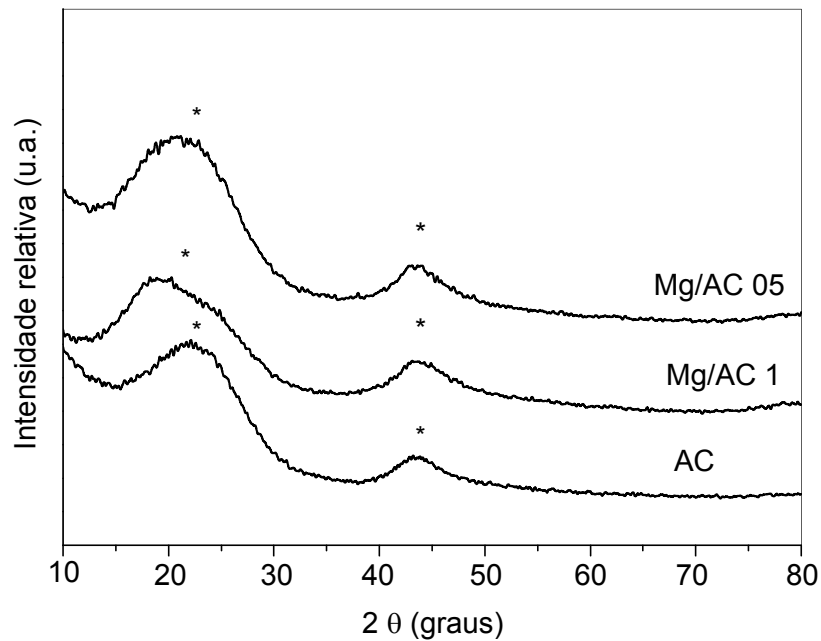


Figura 25. Difractogramas de raios X das Amostras AC (carvão ativado), Mg/AC 1 (1 % de magnésio no carvão ativado) e Mg/AC 05 (0,5 % de magnésio no carvão ativado). Os asteriscos indicam os picos característicos do carvão ativado.

magnésio não causaram alterações significativas nos dois halos amorfos característicos do carvão ativado. Através da análise por difração de raios X não foi possível detectar picos referentes aos compostos de magnésio, provavelmente devido à sua baixa concentração nos sólidos. Os dois halos amorfos observados em $2\theta = 22$ e 43° , característicos de carvão ativado (OYA, 1982), foram observados nos difratogramas de todas as amostras, sem se detectar mudanças significativas.

Os catalisadores contendo 10 % de vanádio não apresentaram picos referentes a compostos de vanádio, exceto aquele isento de magnésio (V/AC 10), como mostra a Figura 26. Isto sugere que o magnésio favorece a formação de partículas pequenas de compostos de vanádio. Entretanto, a amostra contendo 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (V-Mg/AC 5-05) apresentou perfil de difração com um pico referente ao trióxido de vanádio (Ficha JCPDS 84-0319). Numa

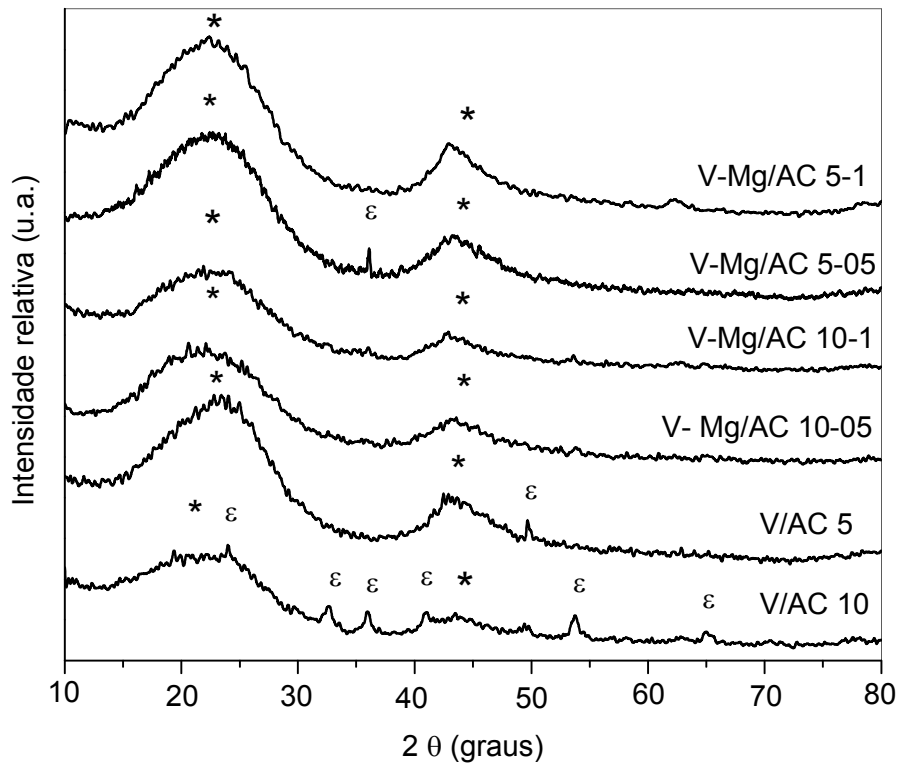


Figura 26. Difratogramas de raios X das Amostras V/AC 10 (10 % de vanádio no carvão ativado), V/AC 5 (5 % de vanádio no carvão ativado), V-Mg/AC 10-05 (10% de vanádio 0,5 % de magnésio no carvão ativado), V-Mg/AC 10-1 (10 % de vanádio e 1 % de magnésio no carvão ativado), V-Mg/AC 5-05 (5% de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado) e V-Mg/AC 5-1 (5 % de vanádio e 1 % de magnésio no carvão ativado). Os asteriscos indicam os picos característicos do carvão ativado e o símbolo ϵ indica os picos referentes ao trióxido de vanádio.

tendência geral, o magnésio contribui para a dispersão do vanádio no suporte.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores, usados na desidrogenação do etilbenzeno, não apresentaram mudanças significativas em relação aos novos. A Figura 27 apresenta os difratogramas de raios X do carvão ativado (Amostras AC), do magnésio suportado no carvão ativado nas concentrações de 1% (Amostra Mg/AC 1) e 0,5 % (Amostra Mg/AC 05) usados na desidrogenação do etilbenzeno

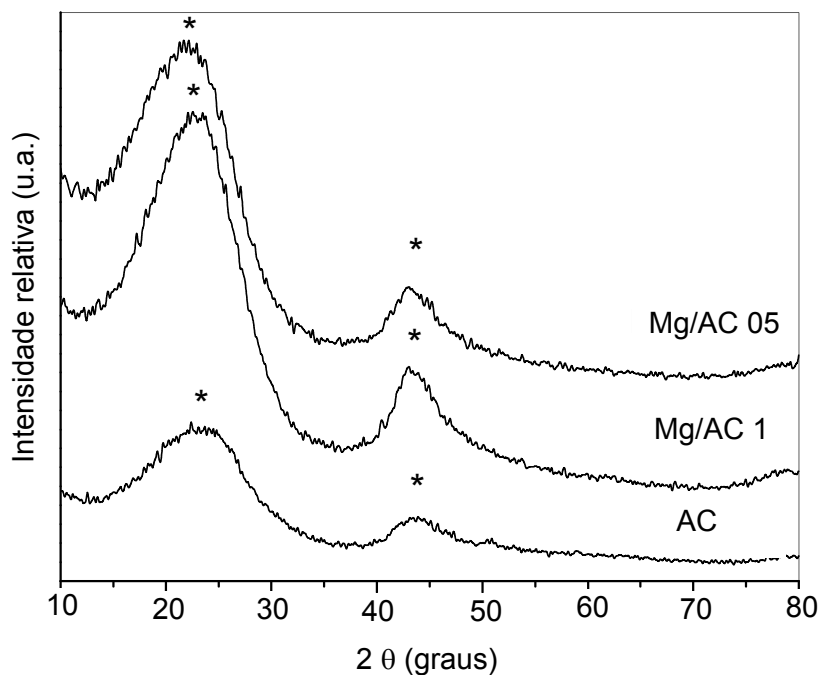


Figura 27. Difratomogramas de raios X das Amostras AC (carvão ativado), Mg/AC 1 (1 % de magnésio no carvão ativado) e Mg/AC 05 (0,5 % de magnésio no carvão ativado) após a desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C para produção de estireno em ausência de vapor d'água. Os asteriscos indicam os picos característicos do carvão ativado.

a 530 °C para a produção de estireno, em ausência de vapor d'água. Foi observado que, após os teste catalítico, os difratogramas do carvão ativado (Amostra AC) e do magnésio nas concentrações de 1 % (Mg/AC 1) e 0,5 % (Mg/AC 05) suportado em carvão ativado, apresentaram halos amorfos característicos do carvão mais estreitos, em relação aos das amostras novas. Não foi verificada a presença de picos referentes aos compostos de magnésio.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores usados contendo vanádio são mostrados na Figura 28. Pode-se observar que houve o aparecimento de picos referentes ao trióxido de vanádio, no difratograma do catalisador contendo 10 % de vanádio e 1 % de magnésio (V-Mg/AC 10-1) indicando o crescimento das partículas durante a reação. Por outro lado, no sólido com 10 % de vanádio e 0,5 %

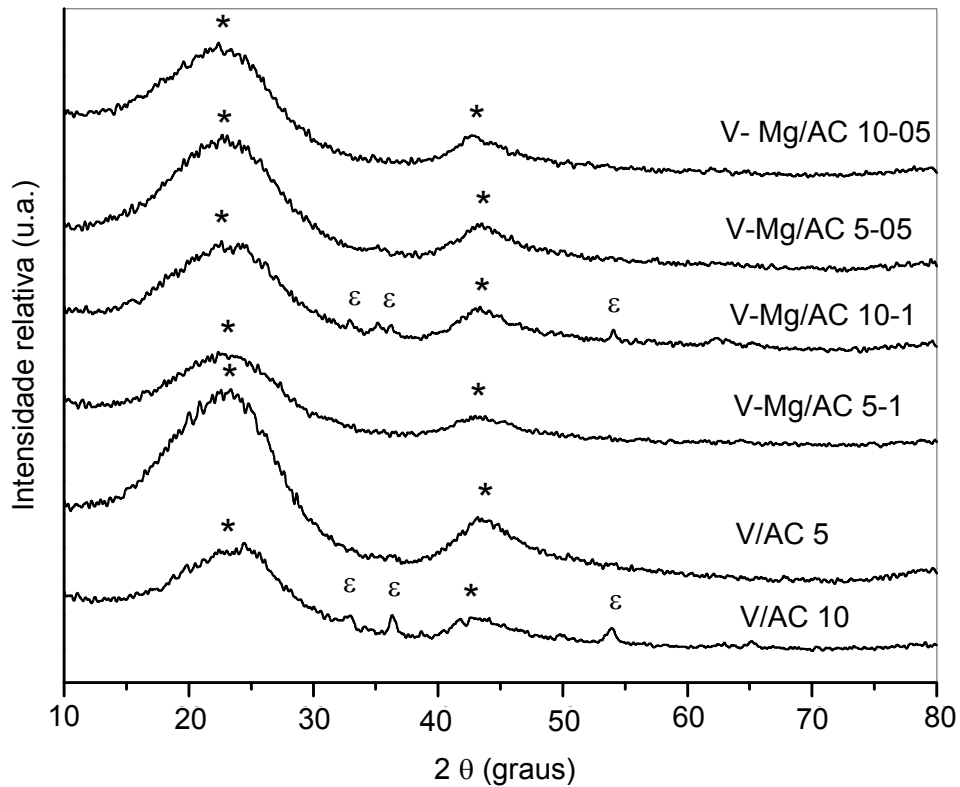


Figura 28. Difratogramas de raios X das amostras após a desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C: V-Mg/AC 10-05 (10% de vanádio 0,5 % de magnésio no carvão ativado), V-Mg/AC 5-05 (5% de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado), V-Mg/AC 10-1 (10 % de vanádio e 1 % de magnésio no carvão ativado), V-Mg/AC 5-1 (5 % de vanádio e 1 % de magnésio no carvão ativado), V/AC 5 (5 % de vanádio no carvão ativado) e V/AC 10 (10 % de vanádio no carvão ativado). Os asteriscos indicam os picos característicos do carvão ativado e o símbolo ε os picos referentes ao trióxido de vanádio.

de magnésio (V-Mg/AC 10-05), assim como no material isento de magnésio não foram verificados picos nos difratogramas, indicando que as partículas não coalesceram durante a desidrogenação do etilbenzeno.

4.5. Análise por espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com o carvão ativado (Amostra AC) e com a amostra contendo 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (V-Mg/AC 5-05) antes e após a desidrogenação do etilbenzeno.

A análise do carvão ativado por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) mostrou a presença de 99,80 % de carbono e 0,20% de enxofre, que é resíduo do processo de sulfonação e que não foi eliminado pelos tratamentos térmicos posteriores. Não foi identificada a presença de oxigênio nos diferentes pontos analisados em uma esfera do carvão ativado.

Os resultados da análise por espectrometria de energia dispersiva (EDS) da Amostra V-Mg/AC 5-05 (5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado) antes e após desidrogenação do etilbenzeno se encontram na Figura 29 e na Tabela 06.

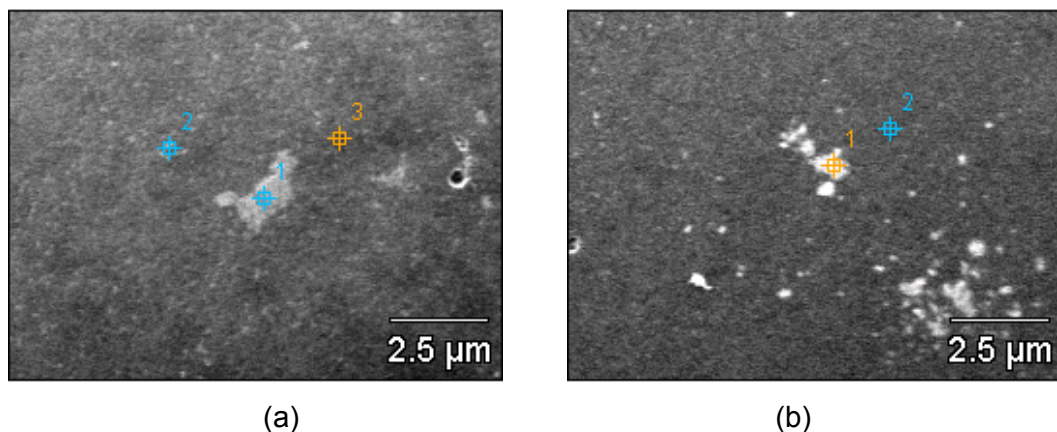


Figura 29. Micrografias eletrônicas de varredura em modo de elétrons secundários com aumento de 4.500 vezes da Amostra V-Mg/AC 5-05 (5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado) antes (a) e após (b) a desidrogenação do etilbenzeno em ausência de vapor d'água para produção de estireno.

Tabela 06. Concentração pontual de elementos encontrada por EDS na Amostra V-Mg/AC 5-05 (5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado) antes e após a desidrogenação do etilbenzeno. Os pontos referidos na tabela correspondem aos indicados na Figura 29.

Concentração (%)	V-Mg/AC 5-05 (antes da reação)		V-Mg/AC 5-05 (após a reação)	
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2
Carbono	82,79	98,00	87,12	86,39
Oxigênio	7,04	---	7,52	5,87
Enxofre	0,16	0,14	0,16	0,26
Magnésio	0,87	0,09	0,39	0,59
Vanádio	9,15	1,77	4,81	6,89

Através desses resultados, observou-se que a distribuição dos metais no carvão ativado é não homogênea existindo regiões mais ricas em vanádio e magnésio (pontos brancos). Por outro lado, notou-se que as regiões das esferas que não apresentavam aglomerados visíveis por imagem de elétrons secundários, mostraram a presença de magnésio e vanádio indicando que estes metais estão bem dispersos nessas regiões do carvão ativado.

O carvão ativado apresentou-se como esferas regulares com diâmetros variando entre 50 e 250 μm (Figura 30 a). Como a faixa granulométrica do copolímero precursor escolhida para os experimentos foi de 125 a 250 μm , foram formadas esferas de carvão ativado com diâmetros menores, devido à contração do volume ocasionado pelos sucessivos tratamentos térmicos empregados durante a síntese do carvão ativado. Verifica-se que a maioria das esferas sofreu contração do tamanho em relação aos precursores, observando-se que as esferas com

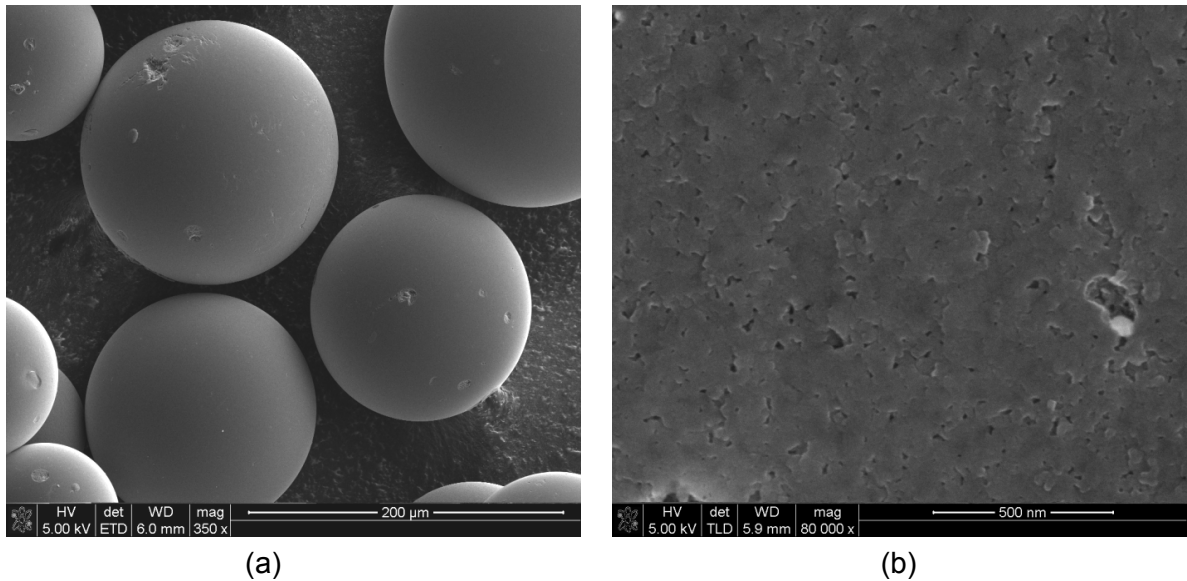


Figura 30. Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado (Amostra AC) mostrando (a) as fraturas na superfície das esferas e (b) superfície porosa do sólido. Imagens obtidas com a modalidade de elétrons secundários e 5,00 kV.

diâmetro de 250 μm constituem a minoria e aquelas de 150 μm de diâmetro são as predominantes.

As esferas do carvão ativado apresentaram pequenas fraturas como mostra a Figura 30 (a), como consequência dos tratamentos envolvidos na preparação das amostras. Além disso, a superfície das esferas do carvão ativado (Amostra AC) apresentou-se porosa como mostra a Figura 30 (b). Uma análise mais detalhada das fraturas possibilitou a visualização da parte interna das esferas, que também é totalmente porosa (Figura 31).

A análise por microscopia eletrônica de varredura do catalisador contendo 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 5-05) é apresentada na Figura 32. Foi observado que a adsorção do vanádio e magnésio, seguido de calcinação a 600 $^{\circ}\text{C}$ por 1 h, sob fluxo de 100 mL/min de nitrogênio, não causou alteração na forma e no tamanho das esferas do carvão ativado.

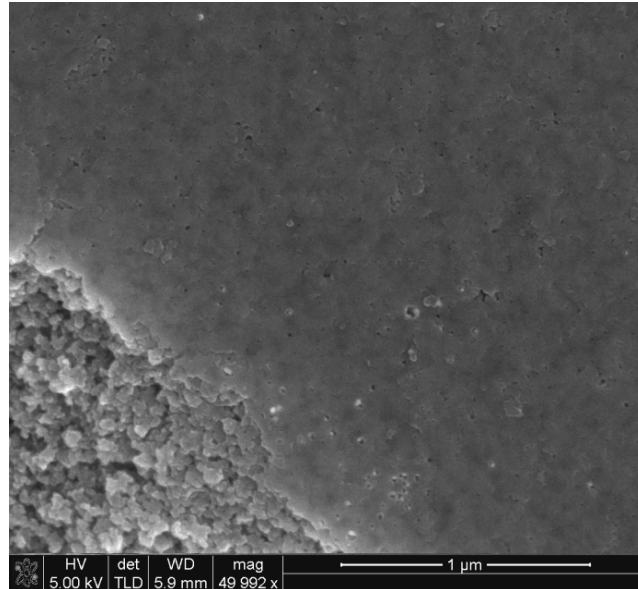


Figura 31. Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado (Amostra AC) com detalhe da fratura superficial. Imagens obtidas com a modalidade de elétrons secundários e 5,00 kV.

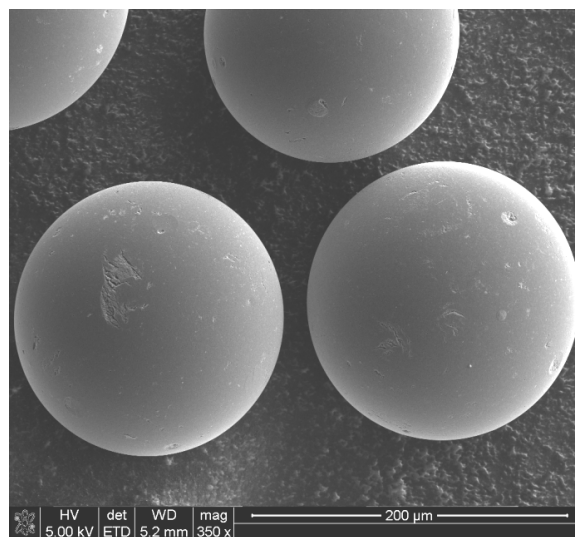


Figura 32. Micrografia eletrônica de varredura da amostra contendo 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 5-05). Imagens obtidas com a modalidade de elétrons secundários e 5,00 kV.

A tonalidade esbranquiçada da borda das esferas, assim como os pequenos pontos brancos na superfície das mesmas, é devido à presença dos óxidos de

vanádio e magnésio, como confirmado por EDS. A Figura 33 (a) apresenta, com mais detalhes, os pontos brancos juntamente com a porosidade em pontos de fratura na superfície da esfera do carvão ativado. A Figura 33 (b) apresenta uma micrografia de fraturas superficiais em uma esfera da Amostra V-Mg/AC 5-05, em que fica visível a estrutura interna altamente porosa deste sólido.

Após o teste catalítico na desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C, para a produção do estireno em ausência de vapor d'água, a amostra contendo 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 5-05) apresentou a mesma forma esférica do catalisador antes da reação, mas foram observadas novas rachaduras mais profundas (Figura 34).

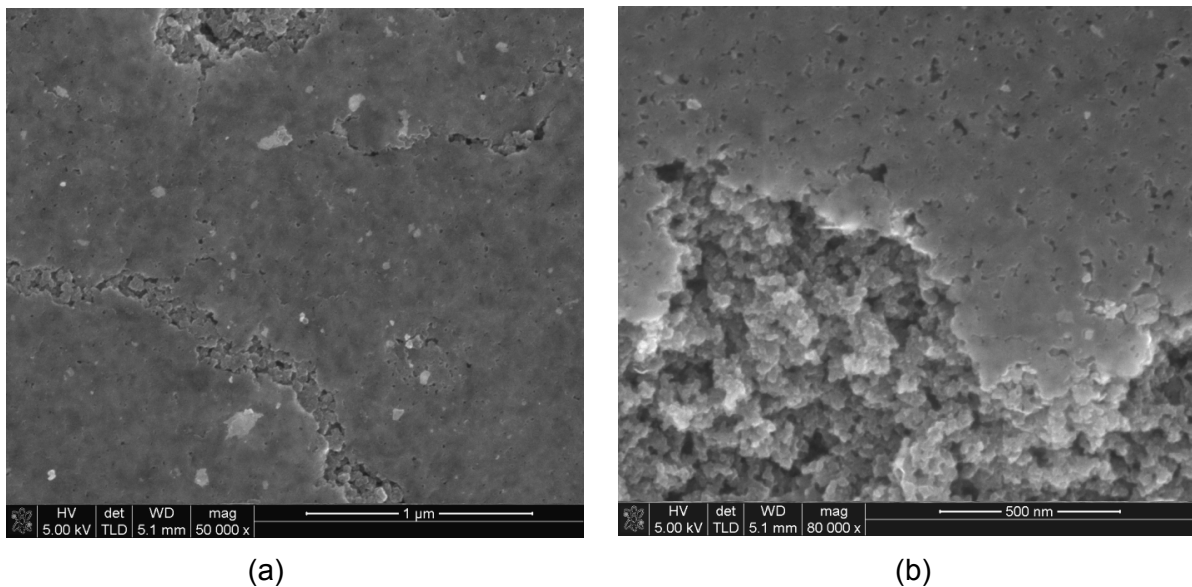


Figura 33. Micrografia eletrônica de varredura da amostra contendo 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 5-05): (a) com detalhe nos pontos brancos e na porosidade em pontos de fratura na superfície; (b) detalhe da porosidade externa e interna. Imagens obtidas com a modalidade de elétrons secundários e 5,00 kV.

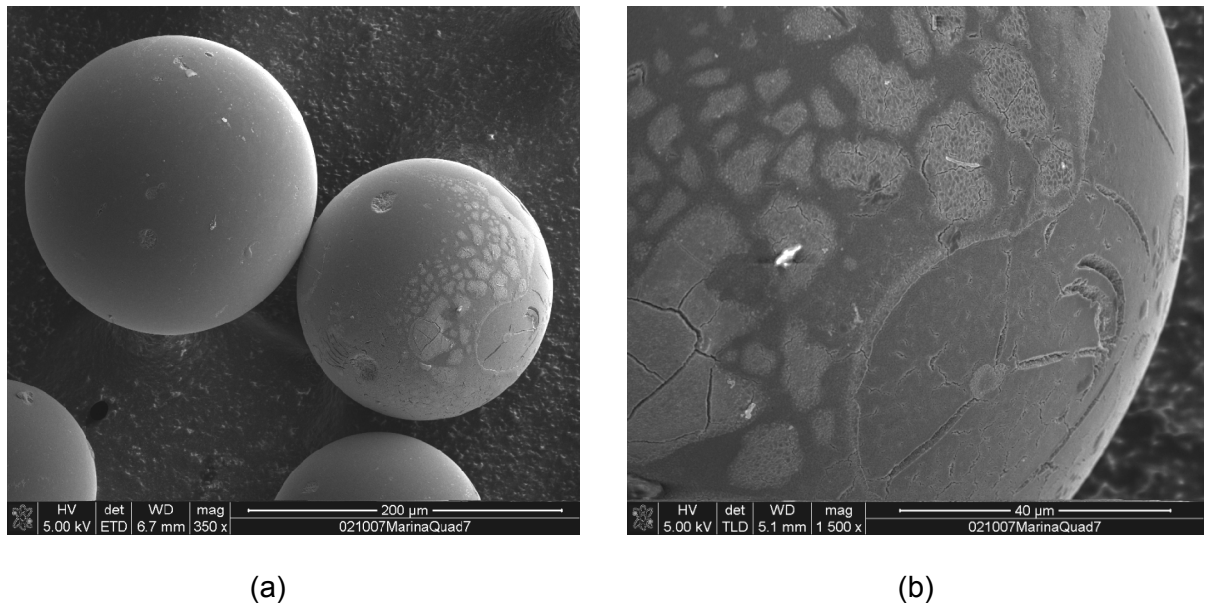


Figura 34. Micrografia eletrônica de varredura da amostra contendo 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 5-05) após a desidrogenação do etilbenzeno: (a) detalhe da forma esférica (b) formação de fraturas. Imagens obtidas com a modalidade de elétrons secundários e 5,00 kV.

A Figura 35 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura com detalhes da superfície de uma esfera da Amostra V-Mg/AC 5-05 usada. Foi observada a formação de aglomerados na superfície das esferas do catalisador, provavelmente devido a uma sinterização do trióxido de vanádio, que, entretanto, não foi detectado pela análise por difração de raios X dessa amostra.

Além dos aglomerados formados (Figura 35 a e b), possivelmente devido à sinterização do trióxido de vanádio, foi verificado a presença de algumas rachaduras na superfície das esferas (Figura 35 c). A análise de uma outra região da mesma esfera da amostra contendo 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (V-Mg/AC 5-05), após a desidrogenação do etilbenzeno, apresentou uma superfície porosa (Figura 35 d), semelhante àquela apresentada pela Amostra V-Mg/AC 5-05 nova, indicando que

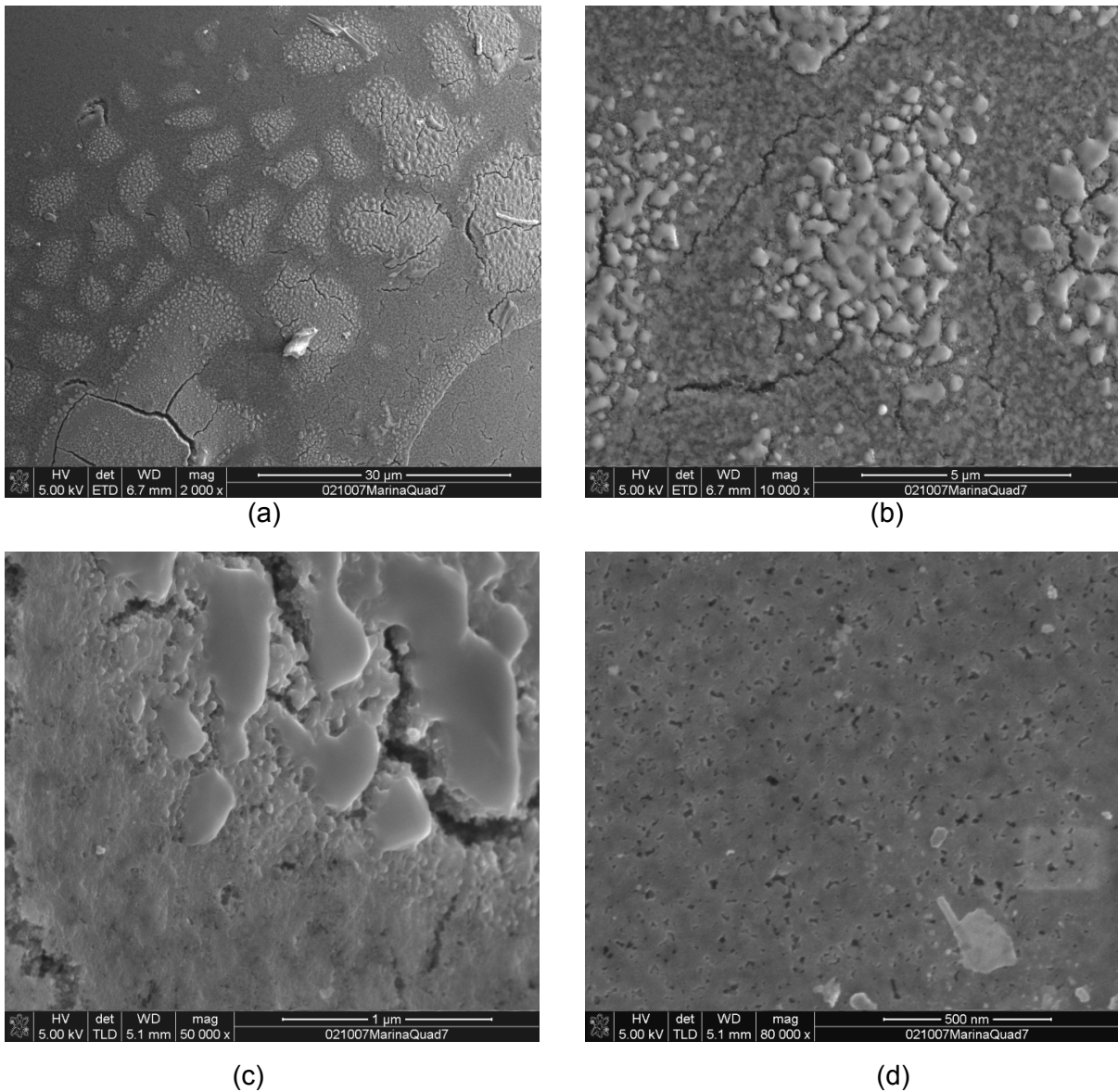


Figura 35. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra contendo 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 5-05) após a desidrogenação do etilbenzeno: (a) e (b) detalhe dos aglomerados; (c) detalhe das fraturas e (d) superfície porosa. Imagens obtidas com a modalidade de elétrons secundários e 5,00 kV.

apenas parte da superfície das esferas do catalisador sofreu colapso dos poros, sinterização do trióxido de vanádio e formação de rachaduras.

4.6. Avaliação catalítica na desidrogenação do etilbenzeno

Os resultados de conversão do etilbenzeno, seletividade a estireno em função do tempo, sobre os catalisadores obtidos, são mostrados na Tabela 07. Todas as amostras conduziram a valores de conversão do etilbenzeno, em ausência de vapor d'água, superiores àqueles apresentados pelo catalisador comercial avaliado em presença e em ausência de vapor d'água superaquecido.

Observou-se que a adição do vanádio ao carvão ativado aumentou a sua atividade catalítica, independente do teor desse metal. O magnésio provoca um efeito similar, assim como a presença simultânea dos dois metais.

As curvas das conversões obtidas sobre os catalisadores apresentaram um perfil decrescente com o tempo (Figuras 36 e 37), provavelmente devido ao colapso de poros dos sólidos, ocasionando em uma perda de área superficial específica e ao recobrimento dos sítios ativos metálicos pelo depósito de coque. Após 7 h e 30 min de reação, os valores de conversão tenderam a valores estacionários. O carvão ativado, (Amostra AC), por outro lado, apresentou uma conversão praticamente constante durante a reação.

Uma amostra de catalisador comercial baseado em hematita, dopado com óxidos de potássio e cromo, quando avaliado em ausência de vapor d'água, apresentou uma conversão do etilbenzeno decrescente ($\Delta C = 29\%$) durante a reação, provavelmente devido à deposição de coque e mudança do estado de oxidação da fase ativa, apresentando um valor de 5 % após 7 h e 30 min de reação (Figura 37). Quando essa amostra do mesmo catalisador comercial foi avaliada em presença de vapor d'água superaquecido, a conversão do etilbenzeno se manteve em um valor de aproximadamente 12 % durante a reação, como mostra

Tabela 07. Conversão (C_{EB}) do etilbenzeno e seletividade a benzeno (S_{Bz}), a tolueno (S_{Tol}) e a estireno (S_{Sty}) apresentadas pelos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm para produção de estireno após 7 h e 30 min. Amostra AC: carvão ativado; Amostra V/AC 5: com 5 % de vanádio; Amostra V/AC 10: com 10 % de vanádio; Amostra Mg/AC 05: com 0,5 % de magnésio; Amostra Mg/AC 1: com 1 % de magnésio; Amostra V-Mg/AC 5-05: com 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio; Amostra V-Mg/AC 5-1: com 5 % de vanádio e 1 % de magnésio; Amostra V-Mg/AC 10-05: com 10 % de vanádio e 0,5 % de magnésio e Amostra V-Mg/AC 10-1: com 10 % de vanádio e 1 % de magnésio.

Catalisador	C_{EB} (%)	S_{Bz} (%)	S_{Tol} (%)	S_{Sty} (%)	ΔC (%) (C_{EB} inicial - C_{EB} final)
AC	17	2,7	2,3	95	5
V/AC 5	35	0,4	1,6	98	19
V/AC 10	31	0,9	1,1	98	23
Mg/AC 05	22	0,9	2,1	97	20
Mg/AC 1	32	1,4	1,6	97	13
V-Mg/AC 5-05	32	0,4	0,6	99	30
V-Mg/AC 5-1	30	1,8	1,2	97	22
V-Mg/AC 10-05	26	0,6	1,4	98	23
V-Mg/AC 10-1	24	1,1	1,9	97	24
Comercial (sem vapor)	5	0,6	1,4	97	29
Comercial (com vapor)	12	0,5	1,5	98	1

a Figura 37.

Verificou-se que a amostra contendo 0,5 % de magnésio (V-Mg/AC 5-05) foi um pouco mais ativa que aquela contendo 1 % desse metal (V-Mg/AC 5-1). O

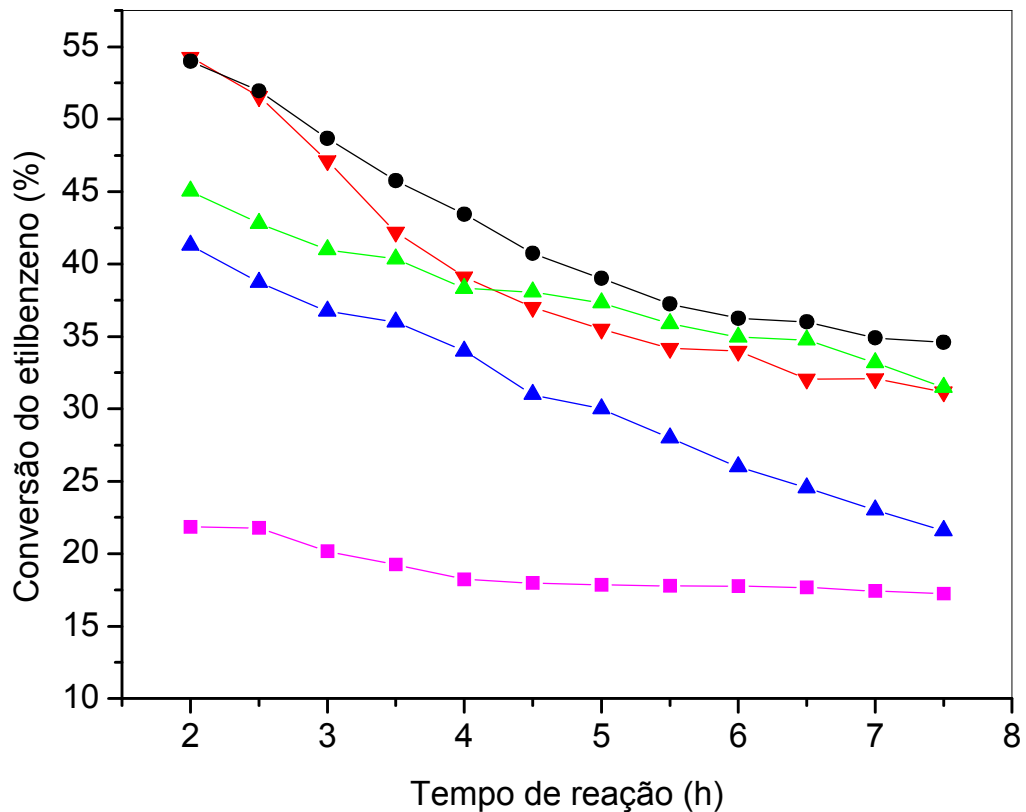


Figura 36. Conversão do etilbenzeno sobre o carvão ativado e os catalisadores monometálicos. (●) V/AC 5 (5 % de vanádio no carvão ativado), (▼) V/AC 10 (10 % de vanádio no carvão ativado), (▲) Mg/AC 1 (1 % de magnésio no carvão ativado), (▲) Mg/AC 05 (0,5 % de magnésio no carvão ativado) e (■) Amostra AC (carvão ativado) e em função do tempo, na desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm para a produção do estireno em ausência de vapor d'água.

mesmo resultado observado com as Amostras V-Mg/AC 10-05 e V-Mg/AC 10-1, em que o catalisador com 0,5 % de magnésio foi um pouco mais ativo que o catalisador contendo 1 %.

O carvão ativado (Amostra AC) apresentou uma baixa desativação, com variação da conversão (conversão inicial - conversão final) de apenas 5 % enquanto todos catalisadores contendo metais sofreram uma elevada desativação (Figuras 36 e 37). A amostra contendo 1 % de magnésio (Amostra Mg/AC 1) apresentou a

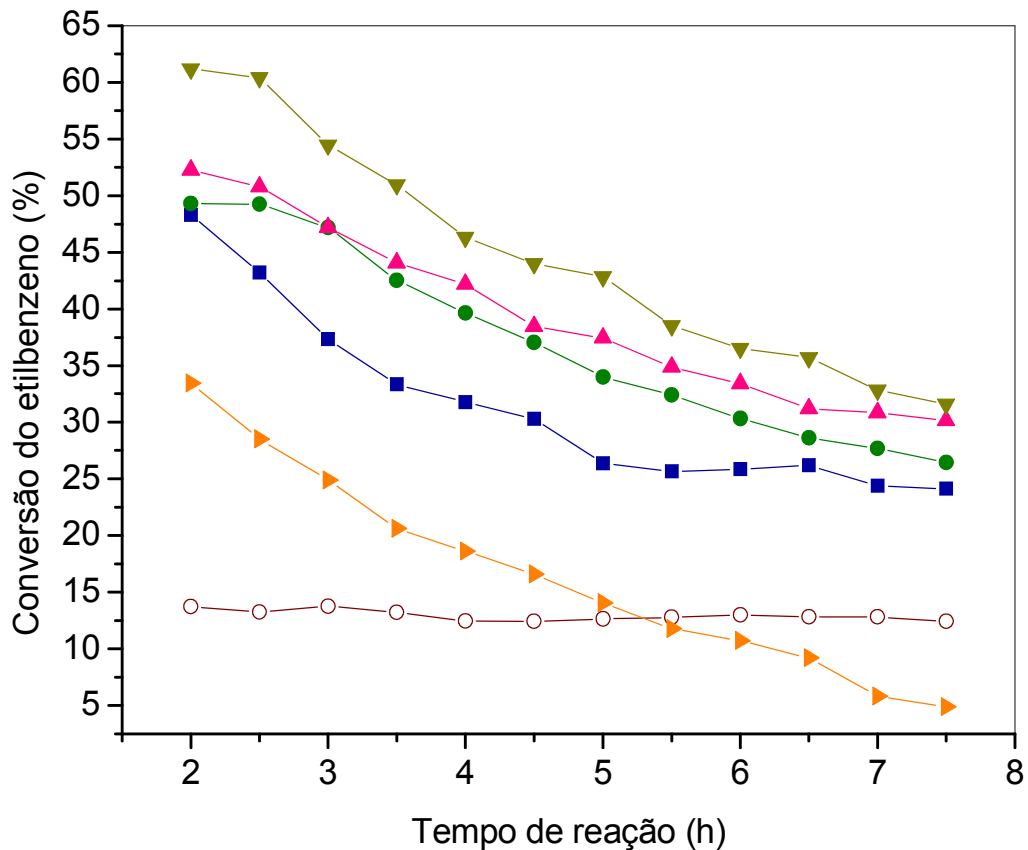


Figura 37. Conversão do etilbenzeno sobre o catalisador comercial e os bimetálicos (▼) V-Mg/AC 5-05 (5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado), (▲) V-Mg/AC 5-1 (5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado), (●) V-Mg/AC 10-05 (10 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado), (■) V-Mg/AC 10-1 (10 % de vanádio e 1 % de magnésio no carvão ativado), (▶) comercial operado em ausência de vapor e (○) comercial operação em presença de vapor d'água em função do tempo, na desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm para a produção do estireno.

menor desativação, enquanto aquela contendo 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 5-05) apresentou a maior desativação (Tabela 07).

Foi observado que, nos catalisadores contendo apenas o vanádio, o teor mais elevado deste metal provocou uma desativação mais elevada, enquanto que, nos catalisadores contendo vanádio e magnésio, o aumento na concentração do vanádio

não mostrou uma relação simples com a desativação. Verificou-se que, nos catalisadores contendo apenas magnésio, o aumento na sua concentração provocou uma menor desativação do catalisador, enquanto que, nos catalisadores bimetálicos, este efeito só foi observado com as amostras contendo 5 % de vanádio (V-Mg/AC 5-05 e V-Mg/AC 5-1).

As Figuras 38 e 39 apresentam as curvas de seletividade a estireno dos catalisadores, avaliados na desidrogenação do etilbenzeno para a produção do estireno. Com exceção do carvão ativado (Amostra AC), todos catalisadores apresentaram valores de seletividade muito próximos entre si.

Verificou-se que, as Amostras AC (carvão ativado) e V-Mg/AC 5-05 (5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado) apresentaram curvas de seletividade crescentes com o tempo de reação. O carvão ativado (Amostra AC) apresentou uma seletividade inicial a estireno próxima de 75 % e, após 7 h e 30 min de reação, atingiu 95 % de seletividade. O catalisador contendo 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 5-05) apresentou uma seletividade a estireno inicial de 95 % atingindo, após 7 h e 30 min de reação, uma seletividade a estireno de 99 %, que foi o valor mais elevado apresentado pelos catalisadores.

O catalisador V/AC 5 apresentou o valor mais elevado de conversão do etilbenzeno (cerca de 35%), após 7 h e 30 min de reação em ausência de vapor d'água. Isto corresponde a cerca de sete vezes o valor apresentado por uma amostra do catalisador comercial operando nas mesmas condições experimentais da Amostra V/AC 5 e cerca de três vezes a conversão do etilbenzeno apresentada por esta amostra do catalisador comercial quando operando na presença de vapor d'água, o que representa uma grande economia energética ao processo. O fato do

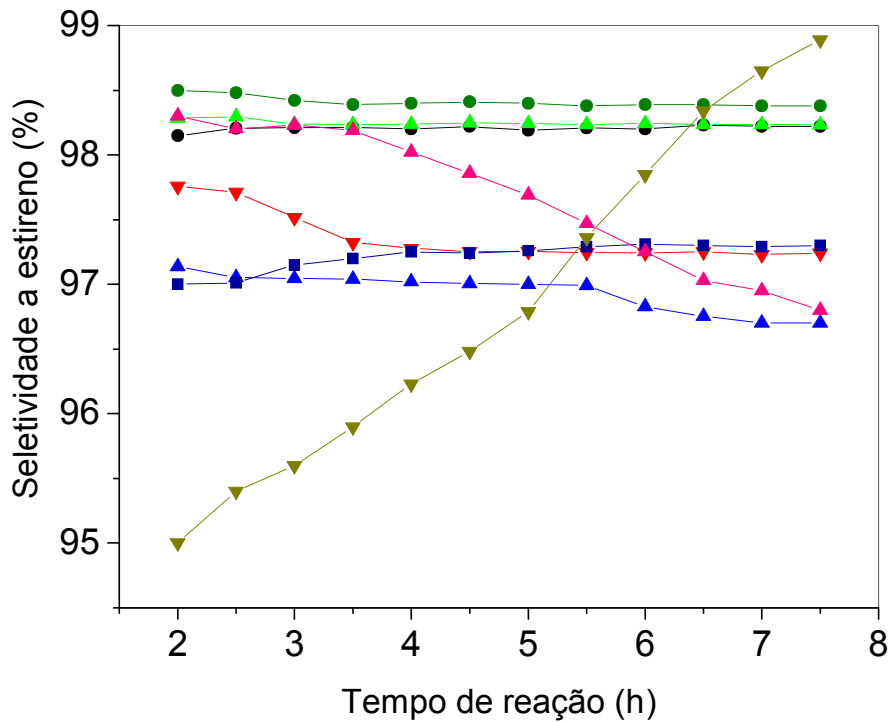


Figura 38. Seletividade a estireno apresentada pelos catalisadores monometálicos: (●) V/AC 5 (5 % de vanádio no carvão ativado), (▼) V/AC 10 (10 % de vanádio no carvão ativado), (▲) Mg/AC 1 (1 % de magnésio no carvão ativado), (▲) Mg/AC 05 (0,5 % de magnésio no carvão ativado), (▼) V-Mg/AC 5-05 (5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado), (▲) V-Mg/AC 5-1 (5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado), (●) V-Mg/AC 10-05 (10 % de vanádio e 0,5 % de magnésio no carvão ativado) e (■) V-Mg/AC 10-1 (10 % de vanádio e 1 % de magnésio no carvão ativado) em função do tempo, na desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm para a produção do estireno em ausência de vapor d'água.

catalisador com teor mais baixo de vanádio e sem magnésio apresentar o valor mais alto de conversão é vantajoso pois torna a síntese deste catalisador mais econômica.

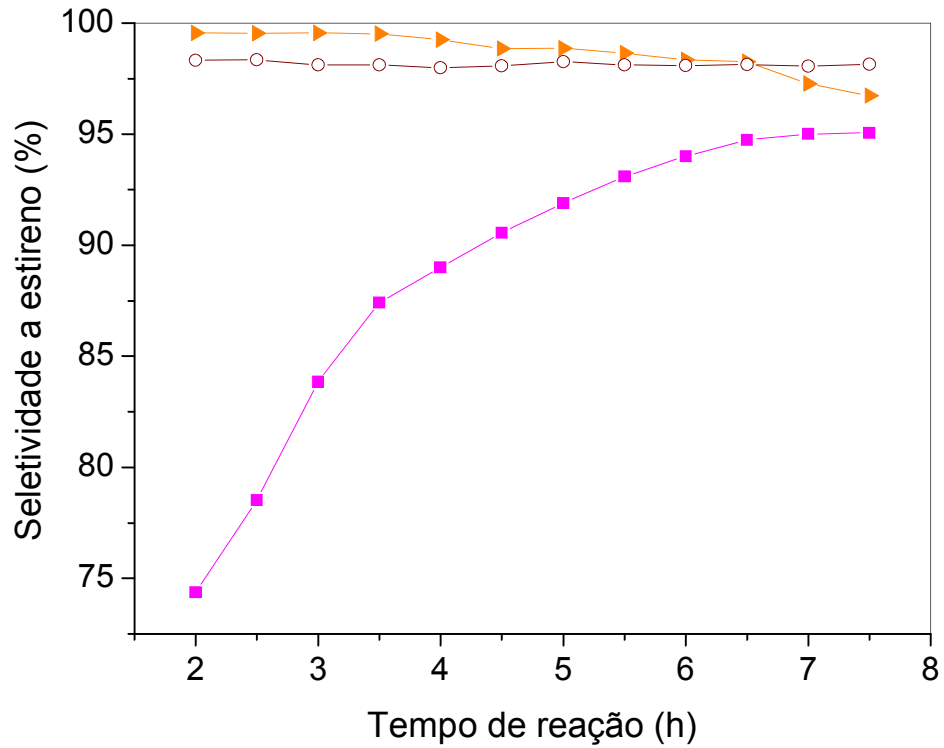


Figura 39. Seletividade a estireno apresentada pelo carvão ativado e pelo catalisador comercial. (■) AC (carvão ativado), (▶) comercial operado em ausência de vapor e (○) comercial operação em presença de vapor d'água em função do tempo, na desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm para a produção do estireno.

5. DISCUSSÃO

Neste trabalho, foram obtidos sólidos a partir de uma matriz polimérica que, após sucessivos tratamentos químicos e térmicos, geraram um carvão ativado que foi utilizado como suporte para os óxidos de vanádio e magnésio. Essa matriz (copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado), sintetizada por polimerização em suspensão, se apresentou na forma de esferas regulares, na faixa granulométrica de 125 a 250 μm , que foram posteriormente sulfonadas.

A sulfonação do copolímero estireno-divinilbenzeno causou uma redução da área superficial específica devido ao colapso de alguns poros. O mesmo efeito foi observado quando o copolímero sulfonado foi calcinado. Por outro lado, a carbonização e a ativação com vapor d'água geraram microporosidade no material, provocando um aumento da área superficial específica no carvão ativado ($611 \text{ m}^2/\text{g}$), devido ao arraste de material carbonáceo fracamente ligado ao sólido. De forma geral, esses tratamentos não provocaram alterações significativas no diâmetro médio de poros dos sólidos. Todos os sólidos apresentaram isotermas do Tipo II ou IV, característica de materiais meso e macroporosos com microporos associados, além de apresentar histerese do Tipo H1, característica de sólidos com poros cilíndricos.

Após a adsorção do vanádio e do magnésio, houve uma diminuição da área superficial específica e do volume de poros. De modo geral, quanto mais alto o teor

do metal adsorvido mais baixa foi a área superficial específica e o volume de poros, provavelmente devido a um maior recobrimento da superfície das esferas, bloqueando alguns poros superficiais. Todos catalisadores apresentaram isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição do tamanho de poros semelhantes àquelas mostradas pelo carvão ativado, indicando que a adsorção do vanádio e do magnésio não alterou as propriedades texturais deste sólido.

Após os testes catalíticos, os sólidos apresentaram áreas superficiais específicas inferiores àquelas dos catalisadores novos. Isto foi atribuído principalmente à perda da área de microporos, causada pelo depósito de coque, que pode se formar durante a desidrogenação do etilbenzeno, provocando a obstrução dos microporos. A maior perda de área superficial específica foi observada com o carvão ativado, indicando que o vanádio e o magnésio atuam como promotores texturais desse sólido. O aumento do diâmetro médio de poros observado nesses materiais, após a avaliação catalítica, provavelmente é devido à obstrução de alguns microporos, causando um aumento da média do diâmetro dos poros. Todos os catalisadores usados apresentaram isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do Tipo II ou IV, típicas de materiais meso e macroporos com microporos associados. A histerese, presente nas isotermas, corresponde ao Tipo H1, relacionada a materiais que possuem poros no formato cilíndrico. A distribuição do tamanho de poros dos catalisadores, uma distribuição unimodal dos poros com domínio de mesoporos na faixa de 15 - 30 nm, não foi afetada pela reação de desidrogenação.

As concentrações de vanádio e magnésio foram próximas aos valores nominais, indicando que o processo de impregnação foi eficiente. Durante a desidrogenação do etilbenzeno, houve perda de vanádio e magnésio, mas elas não

foram significativas. Isto indica que eles estão fortemente adsorvidos no carvão ativado nas condições experimentais estudadas.

Não foi possível identificar fases contendo magnésio, provavelmente devido ao baixo teor desse metal, nos sólidos. Por outro lado, detectou-se a presença do trióxido de vanádio em algumas das amostras. Em outros casos, essa fase não foi identificada, o que foi atribuído ao pequeno tamanho das partículas de vanádio. Durante a desidrogenação do etilbenzeno, não se observou mudanças de fases nos sólidos, mas provavelmente alterações de tamanho das partículas de vanádio. Por outro lado, foi observado que, em algumas amostras, houve o desaparecimento dos picos referentes ao trióxido de vanádio, o que pode ser devido a uma reorganização do óxido de vanádio causando uma maior dispersão na superfície do carvão ativado.

O carvão ativado, contendo ou não os metais, apresentou-se com formato esférico regular, com diâmetros na faixa de 50 a 250 μm , com pequenas fraturas superficiais, através das quais foi possível verificar a estrutura porosa interna dos sólidos. Além disso, foram observados aglomerados de óxidos de vanádio e magnésio e a formação de novas rachaduras, mais profundas, na superfície dessas esferas.

A atividade catalítica mais elevada apresentada pelo carvão ativado em relação a uma amostra de um catalisador comercial, foi atribuída à presença de grupos oxigenados superficiais, sobretudo quinonas, que são ativos na desidrogenação do etilbenzeno (PEREIRA, 2002). O catalisador monometálico com o teor mais elevado de magnésio foi mais ativo do que aquele com o teor mais baixo, indicando que a concentração de magnésio tem uma relação direta com a atividade catalítica. O aumento da conversão do etilbenzeno, apresentada pelo carvão ativado após a adsorção do vanádio, pode ser atribuído a uma ação catalítica

desse metal (SAKURAI, 2000). Nos catalisadores monometálicos de vanádio, foi observado que a amostra contendo o teor mais baixo desse metal foi mais ativa do que aquela com o teor mais elevado. Isto se deve provavelmente a uma sinterização do vanádio, que diminui o número de sítios ativos disponíveis e prejudica a neutralização dos grupos ácidos superficiais do carvão ativado, resultando em uma conversão mais baixa. Os catalisadores bimetálicos apresentaram valores de conversão próximos entre si. Os sistemas com os teores mais elevados de vanádio foram menos ativos, possivelmente devido ao recobrimento dos grupos funcionais da superfície do carvão ativado, que são ativos na desidrogenação do etilbenzeno.

A adição do magnésio nos catalisadores contendo vanádio causou uma pequena diminuição na atividade catalítica dos sólidos. Foi observado que, quanto mais elevado o teor do magnésio nos catalisadores bimetálicos, mais baixo foi o valor da conversão do etilbenzeno e da seletividade ao estireno. Com os catalisadores monometálicos de magnésio, verificou-se que, o aumento do teor deste metal provocou um aumento na conversão do etilbenzeno.

Todos os catalisadores apresentaram desativação com o tempo de reação, provavelmente devido ao colapso dos poros com perda da área superficial específica e à transformação dos grupos carbonílicos e quinônicos do carvão, ativos na desidrogenação do etilbenzeno (PEREIRA, 2002), em outros grupos pouco ativos.

A seletividade ao estireno apresentada pelo carvão ativado apresentou um perfil crescente com o tempo de reação provavelmente devido a uma reorganização dos grupos ácidos superficiais em grupos mais seletivos. A adição de vanádio ao carvão ativado provocou um aumento na seletividade ao estireno devido à neutralização dos sítios ácidos superficiais do carvão ativado pelo trióxido de

vanádio que possui o caráter básico (GREENWOOD, 1997). Este mesmo efeito foi observado ao ser adicionado magnésio no carvão ativado. Os valores de seletividade a estireno apresentados pelos catalisadores foram muito próximos entre si, provavelmente porque o carvão ativado utilizado não possuía muitos grupos ácidos superficiais, que são responsáveis por uma elevada seletividade a benzeno e a tolueno e uma baixa seletividade a estireno.

O catalisador contendo 5 % de vanádio (Amostra V/AC 5) conduziu a valores mais elevados de conversão do etilbenzeno (cerca de 35%, após 7 h e 30 min de reação) em ausência de vapor d'água. Isto representa cerca de sete vezes a conversão de etilbenzeno apresentada pelo catalisador comercial operando nas mesmas condições experimentais da Amostra V/AC 5 e cerca de três vezes a conversão do etilbenzeno conduzida sobre essa amostra quando avaliada na presença de vapor d'água. O fato do catalisador com menor teor de vanádio e ausente de magnésio apresentar o maior valor de conversão é vantajoso pois torna a síntese deste catalisador mais econômica. A ausência de vapor d'água durante a desidrogenação do etilbenzeno representa uma grande economia energética ao processo, o que torna os catalisadores sintetizados ainda mais promissores para uma aplicação industrial.

7. CONCLUSÕES

7.1. Carvão ativado, obtido pela calcinação, carbonização e ativação do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado, é um suporte adequado para catalisadores destinados à desidrogenação do etilbenzeno para a produção de estireno em ausência de vapor d'água. Isto se deve às propriedades texturais e mecânicas adequadas à esse emprego e à sua atividade catalítica intrínseca nesta reação. Esse material se apresenta na forma de esferas regulares com alguns poros na superfície e o interior totalmente poroso.

7.2. Durante a desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm, em ausência de vapor d'água, a área superficial específica de catalisadores baseados em vanádio e magnésio suportados em carvão ativado diminui, provavelmente devido ao colapso de poros. O carvão ativado sofre maior perda de área superficial específica durante a reação, indicando que o magnésio e o vanádio atuam como promotores texturais.

7.3. A adição do vanádio incrementa as propriedades catalíticas do carvão ativado, pelo aumento da conversão do etilbenzeno e da seletividade a estireno. O aumento da conversão do etilbenzeno pode ser atribuído a uma ação catalítica do vanádio; o aumento da seletividade se deve provavelmente à neutralização dos sítios ácidos superficiais do carvão ativado pelo trióxido de vanádio que possui caráter básico. O

aumento do teor desse metal nos catalisadores provoca uma diminuição na conversão do etilbenzeno, provavelmente devido a uma maior sinterização do vanádio com diminuição dos sítios ativos. A seletividade ao estireno não foi afetada pelo teor de vanádio nos sólidos.

7.4. O óxido de magnésio suportado em carvão ativado apresentou ação catalítica na desidrogenação do etilbenzeno, não apenas aumentando a seletividade pela neutralização dos sítios ácidos superficiais do carvão ativado, mas também aumentando a conversão do etilbenzeno. O aumento do teor de magnésio no carvão ativado, nos catalisadores monometálicos, conduziu a um aumento da conversão do etilbenzeno, influenciando significativamente a seletividade. Por outro lado, o aumento da concentração do magnésio nos sólidos contendo vanádio provocou uma pequena diminuição na atividade dos catalisadores, diminuindo a conversão do etilbenzeno e a seletividade a estireno.

7.5. Catalisadores de vanádio e/ou magnésio, suportados em carvão ativado, operando em ausência de vapor d'água, são mais ativos na desidrogenação do etilbenzeno para a produção de estireno que um catalisador comercial, baseado em hematita e dopado com óxidos de potássio e cromo, além de não serem tóxicos. O catalisador contendo 5 % de vanádio suportado em carvão ativado foi o mais promissor, conduzindo a valores de conversões superiores ao catalisador comercial em ausência e em presença de vapor d'água. Isto é vantajoso, pois reduz os custos de produção, representando uma grande economia de energia do processo.

8. Perspectivas

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem o desenvolvimento de novas pesquisas relacionados à avaliação destes catalisadores em outras reações catalíticas, como por exemplo a redução do NOx. Na obtenção de novos suportes, propõe-se o aproveitamento e tratamento de resinas de troca iônica exauridas em processos petroquímicos fabris e de tratamento de águas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFKHAMI, A.; MADRAKIAN, T.; KARIMI, Z.; AMINI, A. Effect of treatment of carbon cloth with sodium hydroxide solution on its adsorption capacity for the adsorption of some cations. *Colloids and surface A. Physicochemical Engineering Aspects* 304. p 36 – 40. 2007.

BAGHALLA, M.; EBRAHIMPOUR, O. Structural changes and surface activities of ethylbenzene dehydrogenation catalyst during deactivation. *Applied Catalysis A: General* 326, p. 143 - 151, 2007.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A* 212, p.17-60, 2001.

BASHKOVA, S.; BAGREV, A.; BANDOSZ, T. J. Catalytic properties of activated carbon surface in the process of adsorption/oxidation of methyl mercaptain. *Catalysis Today* 99. p. 323 – 328, 2005.

BAUTISTA, L. F.; PLATA, M.; ARACIL, J.; MARTINEZ, M. Application of an effective diffusion model to the adsorption of Aspartame on functionalised divinylbenzene–styrene macroporous resins. *Journal of Food Engineering* 59 p. 319 – 325, 2003.

BELOMESTNYKH I. P.; SKRIGAN E. A.; ROZHDESTVENSKAYA N.N.; ISAGULIANTS G.V. Formation of an active surface on oxide systems containing vanadium used for dehydrogenation of hydrocarbons in the presence of hydrogen acceptors .4. catalytic and physicochemical properties of vanadium zirconium and vanadium titanium catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of nitrobenzene. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences-Division of Chemical Science*, v. 41, p. 439-442 part 1, 1992.

BIÇAK, N.; KOZA, G.; ATAY, T. Metal chelatin resins by condensation of ethylene diamine with p-dichlorometyl benzene. *Journal of Applied Polymer Science* 61, p. 127-136, 1998.

BLAZSÓ, M. Recent trends in analytical and applied pyrolysis of polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 39, p. 1 - 25, 1997.

BURRI, D. R.; CHOI, K. M.; HAN, D. S.; SUJANDI; JIANG, N.; BURRI, A.; PARK, S. E. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with CO₂ over SnO₂-ZrO₂ mixed oxide nanocomposite catalysts. *Catalysis Today* 131, p. 173-178, 2008.

BURRI, D. R.; CHOI, K. M.; HAN, S. C.; BURRI, A.; PARK, S.E. Selective conversion of ethylbenzene into styrene over K₂O/TiO₂-ZrO₂ catalysts: Unified effects of K₂O and CO₂. *Journal of Molecular Catalysis* 269, p. 58-63, 2007.

CARABINEIRO, S.A.; FERNANDES, F.B.; RAMOS, A.M.; VITAL, J. SILVA, I.F. Vanadium as a catalyst for NO, N₂O e CO₂ reaction with activated carbon. *Catalysis Today* 57, p. 305 - 312, 2000.

CARABINEIRO, S.A.; MCKEE, D.W.; SILVA, I. F.; Uncatalysed and catalysed CO₂ reaction using metal catalysts and binary vanadium mixtures supported on activated carbon. *Carbon* 39, p. 451 - 463, 2001.

CAVANI, T.; TRIFIRÒ, F. Review: Alternative process for the production of styrene. *Applied Catalysis A: General* 133, p. 219 - 239, 1995.

CAVANI, F.; CORTELLI, C.; FRATTINI, A.; PANZACCHI, B.; RAVAGLIA, V.; TRIFIRÒ, F.; FUMAGALLI, C.; LEANZA, R.; MAZZONI, G. The characterization of the V species and the identification of the promoting effect of dopants in V/Ti/O catalysts for o-xylene oxidation. *Catalysis Today* 118, p. 298-306, 2006.

CHANG, W.S.; CHEN, Y.Z.; YANG, B.L. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over V^{IV} and V^V magnesium vanadates. *Applied Catalysis A: General* 124, p. 221 - 243, 1995.

COUTER, K.; GOODMAN, D. W.; MOORE, R. G. Kinetics of the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over unpromoted and K-promoted model iron oxide catalysts. *Catal. Lett.*, v. 31 (1), p. 1-8, 1995.

DAMONDARAN, S.; JIANG, H.; DESAI, P.; ABHIRAMAN, A. S. Evolution of structure and properties in the formation of PAN-based carbon fibers. In: Proceedings American Society Composites, Technical Conference, 11th, pp. 594-9, 1996.

DANDEKAR, A.; BAKER, R.T.K.; VANNICE, M.A. Carbon-supported copper catalysts. II. Crotonaldehyde hydrogenation. *Journal of Catalysis* 184, p.421 - 439, 1999.

DAVANKOV, V.; PAVLOVA, L.; TSYURUPA, M.; BRADY, J. Polymeric adsorbent for removing toxic proteins from blood of patients with kidney failure. *Journal of Chromatography B*, 739, p 73 – 80 . 2000.

DONGHWAN, C. Influence of heat-treatment temperature on physical properties and microstructure of phosphoric acid coated Oxi-PAN fiber/phenolic composites. *Hanguk Chaelyo Hakhoechi* 6(10), p. 1025-1033, 1996.

DRECHNY, D.; TROCHIMCZUK, A. W. Synthesis and some sorptive properties of highly crosslinked cyanomethyl styrene/divinylbenzene copolymers. *Reactive & Functional Polymers* 66. p 323 – 333, 2006.

DUJARDIN, M.C.; CAZÉ, C.; VROMAN, I. Ion-exchange resins bearing thiol groups to remove mercury. Part 1: synthesis and use of polymers prepared from thioester supported resin. *Reactive & Functional Polymers* 43, p. 123 –132, 2000.

EI-SHEIK, A.H.; NEWMAN, A.P.; AL-DAFFAE, H.; PHULL, S.; CRESSEL, N.; YORK, S. Deposition of anatase on the surface of activated carbon. *Surface & Coatings Technology* 187, p. 284 - 292, 2004.

FARIA, P.C.C.; ÓRFÃO, J.J.M.; PEREIRA, M.F.R. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids. *Applied Catalysis* 79, p. 237–243, 2008.

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

FIGUEIREDO, J. L.; ÓRFÃO, J. J. M. Fisissorção em Sólidos Macro e Mesoporosos. 2º Curso Ibero Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes. São Carlos, Brasil, 2001.

FORD, W. T. *Polymeric Reagents and Catalysts* – ACS Symposium Series 308,1 1986.

GARCÍA-BORDEJÉ, E.; CALVILLO, L.; LÁZARO, M.J.; MOLINER, R. Vanadium supported on carbon-coated monoliths for the SCR of NO at low temperature: effect of pore structure. *Applied Catalysis B: Environmental* 50, p. 235 - 242, 2004 a.

GARCÍA-BORDEJÉ, E.; LÁZARO, M.J.; GALINDO, J.F.; SOTRES, J.; BORÓ, A.M. Morfolological characterization of vanadium oxide supported on carbon-coated monoliths using AFM. *Applied Surface Science* 228, p. 135 - 142, 2004 b.

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

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the elements*. 2^a ed. Butterworth-Heinemann, p. 107 - 136, 976 - 999, 1997.

GRIBANOV, A. V., SAZANOV, Y. N. *Carbonization of Polymers*. San Petersburg 70(6), p. 881-902, 1997.

GRUNEWALD, G.C.; DRAGO, R.S. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to stykene over carbon-based catalysts. *Journal Molecular Catalysis* 58, p.227 -233, 1990.

GUTSANU, V.; LUCA, C; TURTA, C.; NEAGU, V.; SOFRANSCH, V.; CHERDVARENCO, M.; SIMIONESCU, B. C. Ionic Polymers III. Sorption Fe (III) ions on new crosslinked ionic polymers based on 4-Vinylpyridine: Divinilbenzene copolymers 59, p. 1371-1377, 1996.

HARLAND, C. E. Ion exchange: Theory and Practice. The Royal Society of Chemistry Paperbacks, Cambridge, p. 02, 22-23, 60-61, 1994.

HIRANO, T. Dehydrogenation of ethylbenzene on potassium-promoted iron oxide catalysts containing various transition metal oxides. Bulletin of the Chemical Society of Japan 59, p. 1653, 1986.

HOLTZ, R.D.; OLIVEIRA, S. B.; RANGEL, M.C. Atividade catalítica de carvões ativado contendo metais para produção de estireno. In: III Workshop da Rede Sulamericana de Desenvolvimento de Catalisadores, 2007, Salvador. cd-rom dos trabalhos, 2007 a.

HOLTZ, R. D.; OLIVEIRA, S. B.; RANGEL, M. C. Síntese e avaliação de catalisadores de vanádio e magnésio suportados em carvão ativado polimérico para a produção de estireno. In: IV Congresso Brasileiro de Carbono, 2007, Gramado. Cd-rom de resumos, 2007 b.

HONG, D.Y.; CHANG, J.S.; LEE, J.H; VISLOVSKIY, V.P.; JHUNG, S. H.; PARK, S.E.; PARK, Y.H. Effect of carbon dioxide as oxidant in dehydrogenation of ethylbenzene over alumina-supported vanadium-antimony oxide catalysts. Catalysis Today 112, p.86 - 88, 2006.

IKENAGA, N.; TSURUDA, T.; SENMA, K.; YAMAGUCHI, T.; SAKURAI, Y.; SUZUKI, T. Dehydrogenation of Ethylbenzene with Carbon Dioxide Using Activated Carbon-Supported Catalysts. Ind. Eng. Chem. Res., 39, p. 1228 -1234, 2000.

JIONYING, W.; FEBGYUN, Z.; YONGQI, H.; RUIHONG, Z.; RUNJING, L. Modification of activated carbon fiber leading Metals and their performance on SO₂ removal. Chinese Journal Chemistry Engineering 14 (4) p. 478 – 485. 2006.

KOCIRÍK M.; BRYCH, J.; HRADIL, J. Carbonization of bead-shaped polymers for application in adsorption and in composite membranes. *Carbon* 39, p. 1919-1928, 2001.

KONG, C.; LU, J.; YANG, J.; WANG, J. Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a zeolite silicalite-1 membrane reactor. *Journal of Membrane Science* 306, p.29–35, 2007.

KUNIN, R. *Ion Exchange Resins*. Malabar – Florida, Robert E. Krieger Publishing Company, p. 01 - 03. 1982.

LAHAYE, J. The chemistry of carbon surface. *Fuel* 77, p. 543 -547, 1998.

LARRONDO, S.; ALVARO, G.; IRIGOYEN B.; AMADEO, N. Catalytic behavior of V-Sb-Ti mixed oxides in the vapour-phase reaction of ethylbenzene with air. *Catalysis Today* 107 -108, p. 444 - 450, 2005.

LASZLÓ, K.; BÓTA, A.; NAGY, L. G.; SUBKLEW, G.; SCHWUGER, M. J. Fractal approach of activated carbons from solid waste materials. *Colloids and surfaces A: Physicochemistry and Engineering Aspects* 138, p. 29 – 37, 1998.

LASZLÓ, K.; BÓTA, 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.

LÁSZLÓ, K.; TOMBÁ CZ, E.; JOSEPOVITS, K. Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors. *Carbon* 39, p. 1217 – 1228, 2001.

LEE E. H. Iron oxide catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of steam *Catalysis Review* 8, p. 285, 1973.

LEITE, H. E. B.; OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C. Ação promotora do zinco em catalisadores de síntese de estireno. *Química Nova* 27, p. 247-250, 2004.

LEMUS-YEGRES, L.; SUCH-BASÁNEZ, I.; LECEA, S. M.; SERP, P.; ROMÁN-MARTINEZ, M. C. Exploiting the surface –OH groups on activated carbons and carbon nanotubes for the immobilization of a Rh complex. *Letters to the Editor / Carbon* 44, p. 587 – 610, 2006.

LESAGE, N.; SPERANDIO, M.; CABASSUD, C. Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater. *Chemical Engineering and Processing* 47, p. 303–307, 2008.

LI, W.; SEMONES, T. R.; LI, J.; JENKIS, R. G. Preparation and characterization of bimodal porous carbon derived from a styrene-divinylbenzene copolymer. *Adsorption. Chem Abs.* 3(1), p. 67-79, 1997.

LI, F.; HUANG, J.; ZOU, J.; PAN, P.; YUANG, G. Polymer-derived carbon-supported groups VIII metals catalysts for vapour phase carbonylation of methanol. *Applied Catalysis A: General* 251, p. 295 - 304, 2003.

LIU, B. S.; RUI, R.; CHANG, R. Z.; AU, C. T. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over LaVO_x/SBA-15 catalysts in the presence of carbon dioxide. *Applied Catalysis A* 335, p. 88 - 94, 2008.

LUZ, C. T. Estudo da influência dos diluentes dos monômeros na formação da estrutura porosa das resinas de troca iônica à base de 2-vinilpiridina e divinilbenzeno. Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado.. Instituto de Macromoléculas – UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 137, 1991.

MAMEDOV, E. A.; CORBERAN, V. C. Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts - the present state-of-the-art and outlooks *Applied Catalysis* 127, p. 1-40, 1995.

MATSUI, J.; SODESAWA, T.; NOZAKI, F. Influence of carbon dioxide addition upon decay of activity of potassium-promoted iron oxide catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene. *Applied Catalysis* 67, p. 179, 1991.

MIFUNE, M.; TAY, T.; IWADO, A.; AKIZWA, H.; ODA, J.; MOTOHASHI, N.; SAITO, Y. Peroxidase-like activity on organic hydroperoxides of ion-exchange resins modified with metal-porphine analogues and analytical application for determination of linoleate hydroperoxide. *Talanta*, v. 54, p. 319-327, 2001.

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 B137*, p. 762 – 811, 2006.

MORÁN, C.; GONZÁLEZ, E.; SÁNCHEZ, J.; SOLANO, R.; CARRUYO, G.; MORONTA, A. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene using Pt, Mo, and Pt–Mo catalysts supported on clay nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science* 315 , p. 164–169, 2007.

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

OHISHI, Y.; KAWABATA, T.; SHISHIDO, T.; TAKAKI, K.; ZHANG, Q.; WANG, Y.; NOMURA, K.; TAKEHIRA, K. Mg-Fe-Al mixed oxides with mesoporous properties prepared from hidrotalcite as precursors: Catalytic behavior in ethylbenzene dehydrogenation. *Applied Catalysis A* 288, p. 220-231, 2005.

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

OLIVEIRA, A. J. B.; AGUIAR, A. P.; AGUIAR M. R. M. P.; MARIA, L. C. S. How to maintain the morphology of styrene-divinylbenzene copolymer beads during the sulfonation reaction *Materials Letters* v. 59, p. 1089 – 1094, 2005 a.

OLIVEIRA, S. B.; RABELO, D.; RANGEL, M. C. Monitoring the preparatiobn of spherical activated carbon from sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer. *Studies in Surfaces Science and Catalysis, Nano IV*, Elsevier B. 156, p. 609-616, 2005 b.

OYA, A.; MARSH, H. Review Phenomena of Catalytic Graphitization. *Journal of Material Science*, v. 17, p. 309-322, 1982.

PALAZZI C., PINNA F., STRUKUL G. Polymer-anchored platinum complexes as catalysts for the Baeyer–Villiger oxidation of ketones: preparation and catalytic properties *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 151, p. 245 - 252, 2000.

PARK, M.S.; VISLOSKIY, P.V.; CAHNG, J.S.; SHUL, Y.G.; YOO, J.S.; PARK, S.E. Catalytic dehydrogenation of ethynbenzene with carbon dioxide: promotional effect of antimony in supported vanadium-antimony oxide catalyst. *Catalysis Today* 87, p. 205 - 212, 2003.

PARK, S. J.; JUNG, W. Y. Preparation and Structural Characterization of Activated Carbons Based on Polymeric Resin. *Journal of Colloid and Interface Science* 250, p. 196 – 200, 2002.

PARK, S.J.; JUNG, W.Y. Preparation of the activated carbon derived from K-OH impregnated resin. *Carbon* 40, p. 2021 - 2040, 2002.

PEREIRA, M.F.R.; ÓRFÃO, J.J.M.; FIGUEIREDO, J.L. Influence of the textural properties of an activated carbon catalyst on the dehydrogenation of ethylbenzene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 241, p. 165 - 171, 2004 a.

PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L.; ÓRFÃO, J. J. M.; SERP, P.; KALCK, P.; KIHN, Y. Catalytic activity of carbon nanotubes in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Carbon*, v. 42, p. 2807-2813, 2004 b.

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

PEREIRA, I. T. Q. Preparação e caracterização de resinas macroporosas de troca iônica. *Dissertação de Mestrado – Instituto de Macromoléculas – UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro*, p. 191, 1985.

PEREBOOM, L.; KOENIGSKNECHT, B.; HUNTER, M.; JACKSON, J. E.; MILLER, D. J. Aquous-phase adsorption of glycerol and propylene glycol onto activated carbon. *Carbon* 45, p. 579 – 586, 2007.

PY, X.; GOETZ, V.; PLANTARD, G. Activated carbons textural optimization for gas storage processes. *Chemical Engineering and Processing* 47, p.308–315, 2008.

PUENTE, G.; PIS, J. J.; MENÉNDEZ, J. A.; GRANGE, P. Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 43, p. 125 – 138, 1997.

QUINTELAS, C.; SOUZA, E.; SILVA, F.; NETO, S.; TAVARES, T. Competitive biosorption of ortho-cresol, phenol, chlorophenol and chromium (VI) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon. *Process Biochemistry* 41, p. 2087 – 2091. 2006.

RABELO, D.; COUTINHO, F. M. B. Porous structure formation and swelling properties of styrene–divinylbenzene copolymers. *European Polymer Journal* 30, p. 675 – 82, 1994.

RAMOS, M. S.; SANTOS, M. S.; GOMES, L. P.; ALBORNOZ, A.; RANGEL, M. C. The influence of dopants on the catalytic activity of hematite in the ethylbenzene dehydrogenation. *Applied Catalysis (in press)*.

RODRIGUÉS-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science* 76 – 77, p.271 – 294, 1998.

ROSSETTI, I.; BENCINI, E.; TRENTINI, L.; FORNI, L. Study of the deactivation of a commercial catalysts for ethylbenzene dehydrogenation to styrene. *Applied Catalysis A: General* 292, p. 118 - 123, 2005.

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

SAKURAI, Y.; SUZAKI, T.; NAKAGAWA, K.; IKENAGA, N.; AOTA, SUZUKI, T. Dehydrogenation of ethylbenzene over vanadium oxide-loaded MgO catalyst: Promoting effect of carbon dioxide. *Journal of Catalysis* 209, p. 16 - 24, 2002.

SANTOS, M. S.; ALBORNOZ, A.; M. C. Rangel. The influence of the preparation method on the catalytic properties of lanthanum-doped hematite in the ethylbenzene dehydrogenation. *Studies and Surface Science and Catalysis* 162, p. 753-760, 2006.

SANTOS, Manuela de Santana ; MARCHETTI, Sérgio Gustavo ; ALBORNOZ, Alberto ; RANGEL, M. C. . Effect of lanthanum addition on the properties of potassium-free catalysts for ethylbenzene dehydrogenation. *Catalysis Today*, 2008. (doi 10.1016/j.cattod.2007.12.052)

SATO, S.; MASASHI, O.; TOSHIKI, S.; FUMIO, N. Combination of ethylbenzene dehydrogenation and carbon dioxide shift-reaction over a sodium oxide/alumina catalyst *Applied catalysis B* 37, p. 207-215, 1988.

SERAFIN, I.; KOTARBA, A.; GRZYWA, M.; SOJKA, Z.; BÍNCZYCKA, H.; KÚSTROWSKI, P. Quenching of potassium loss from styrene catalyst: Effect of Cr doping on stabilization of the $K_2Fe_{22}O_{34}$ active phase. *Journal of Catalysis* 239, p. 137 - 144, 2006.

SHE, Y.; HAN, J.; MA, Y.H. Palladium membrane reactor for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. *Catalysis Today* 67, p. 43 - 53, 2001.

SHIJU, N. R.; ANILKUMAR, M; MIRAYKAR, S. P.; GOPINATH, C. S.; RAO, B. S.; SATYANARAY, C. V. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over vanadia-alumina catalysts in the presence of nitrous oxide: structure-activity relationship. *Journal of Catalysis* 230, p 484-492, 2005.

SILVA, V. J., “Avaliação da adsorção de íons ferro em polímeros reticulados porosos contendo grupos piridina e nitrila”.. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO. 2001

SIQUEIRA, M. I. N. Síntese e caracterização de resinas de troca aniônica. Dissertação de Mestrado. Instituto de Macromoléculas – UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 136, 1989.

STOBBE, D. E.; BUREN, VAN, F. R.; DILLEN, VAN A. J.; GEUS, J. W. Journal of Catalysis 135, p. 533-548, 1992.

SUGINO, M.; SHIMADA, H.; TURUDA, T.; MIURA, H.; IKENAGA, N.; SUZUKI, T. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide. Applied catalysis A: General 121, p. 125 - 137, 1995.

SUN, A.; QIN, Z.; WANG, J. Reaction coupling of ethylbenzene dehydrogenation with water-gas shift. Applied Catalysis A: General 234, p. 179 - 189, 2002.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. Química Nova 24, p. 808 – 818. 2001

THOMAS, K. M. Hydrogen adsorption and storage on porous materials. Catalysis Today 120. p 389 – 399, 2007.

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.

VAR, I.; KABACK, B.; ERGINKAYA, Z. Reduction in ochratoxin A levels in white wine, following treatment with activated carbon and sodium bentonite. Food Control 19, p. 592–598, 2008.

VISLOVSKIY, V.P.; CHANG, J.S.; PARK, M.S.; PARK, S.E. Ethylbenzene into styrene with carbon dioxide over modified vanadia-alumina catalysts. *Catalysis Communications* 3, p. 227 - 231, 2002.

XIANG, B.; XU, H.; LI, W. Highly Efficient Nano-sized Fe₂O₃-K₂O Catalyst for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene. *Chinese Journal of Catalysis* 28(10), p. 841-843, 2007.

XUE, Y.; LU, G.; GUO, Y.; GUO, Y.; WANG, Y.; ZHANG, Z. Effect of pretreatment method of activated carbon on the catalytic reduction of NO by carbon over CuO. *Applied Catalysis B* 79, p. 262-269, 2008.

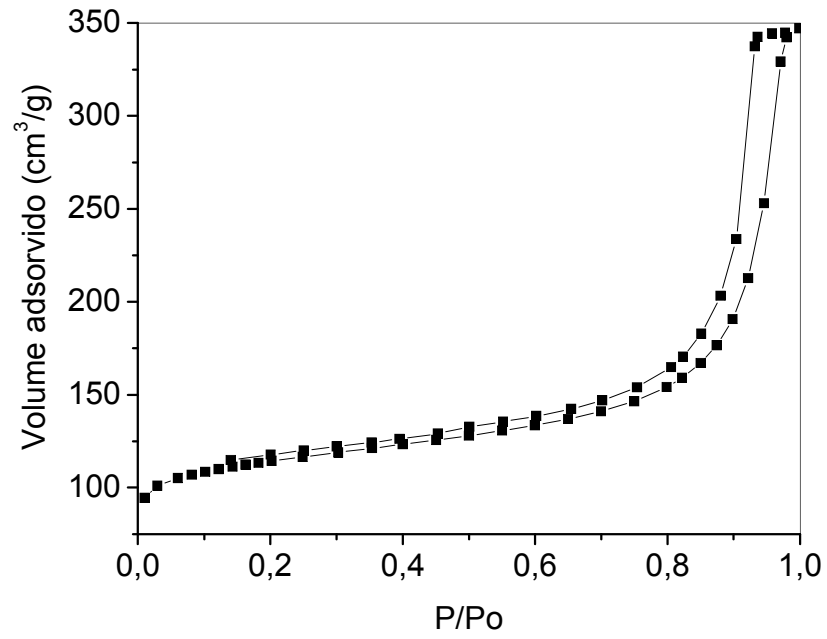
YOO J. Gas phase oxygen oxidation of alkylaromatics over CVD Fe/Mo/borosilicate molecular sieve, Fe/Mo/DBH VII. Oxidative dehydrogenation of alkylaromatics. *Applied Catalysis A* 142, p.19- 29, 1996.

ZIELKE, U.; HÜTTINGER, K. J.; HOFFMAN, W. P. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon* 34, p. 983 -998, 1996.

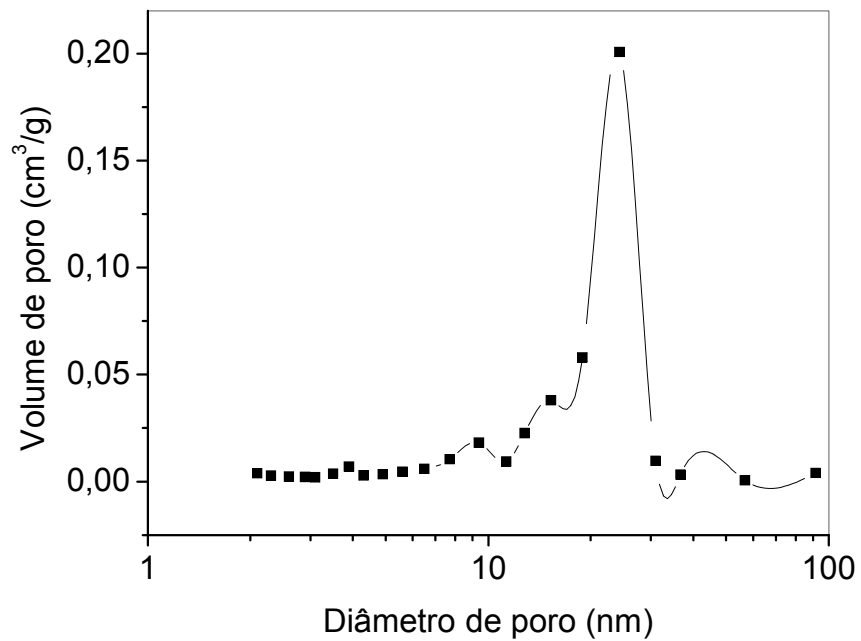
ZIENLINSKI, M.; WOJCIESZAK, R.; MONTEVERDI, S.; MERCY, M.; BETTAHAR, M. M. Hydrogen storage in nickel catalyts supported on activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy* 32, p. 1024 – 1032, 2007.

ANEXO I

(a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e (b) distribuição do tamanho de poro do catalisador contendo 10 % de vanádio (Amostra V/AC 10)



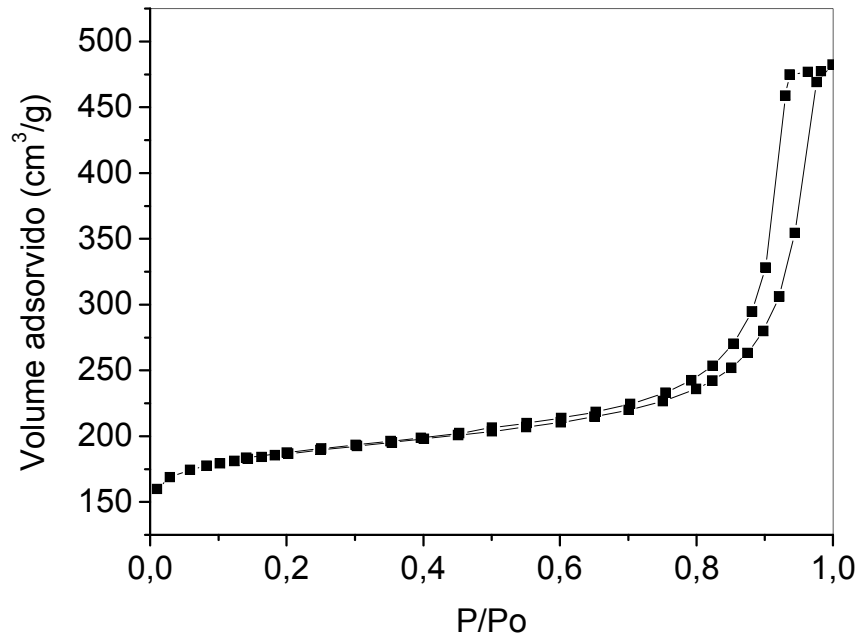
(a)



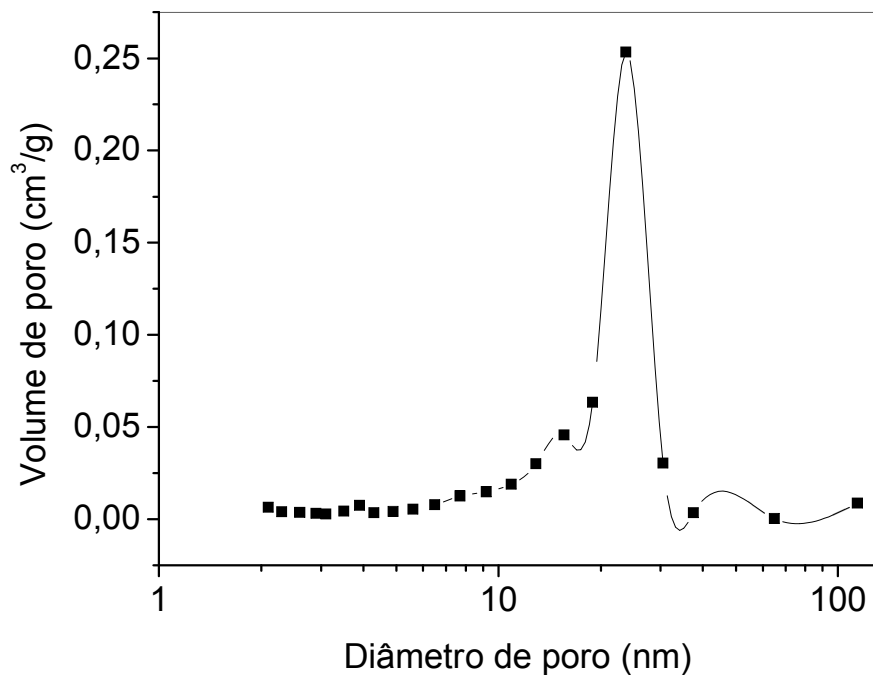
(b)

ANEXO II

(a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e (b) distribuição do tamanho de poro do catalisador contendo 1 % de magnésio (Amostra Mg/AC 1).



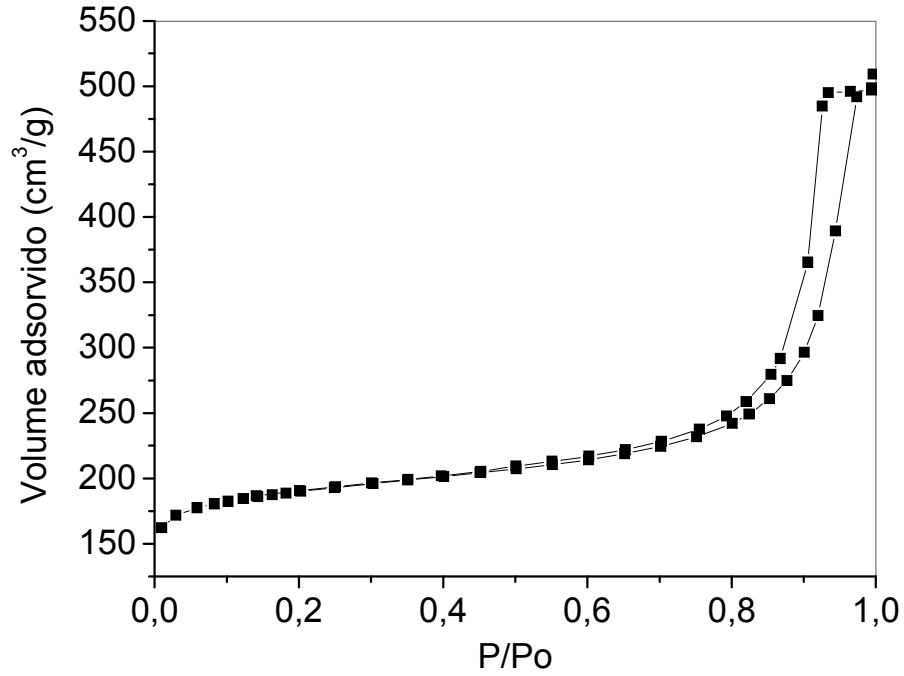
(a)



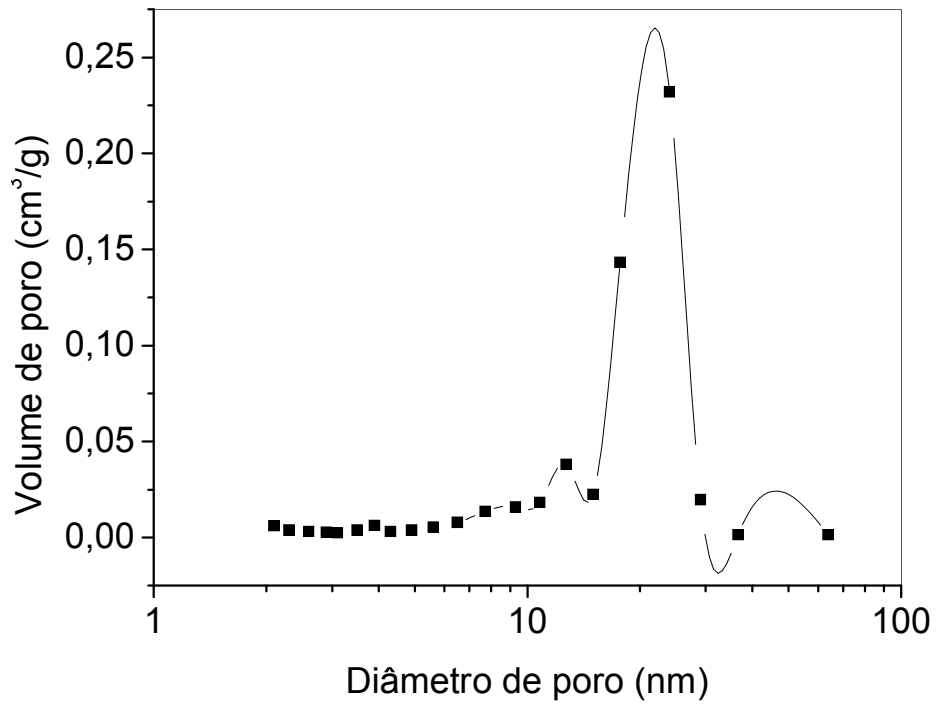
(b)

ANEXO III

(a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e (b) distribuição do tamanho de poro do catalisador contendo 0,5 % de magnésio (Amostra Mg/AC 05).



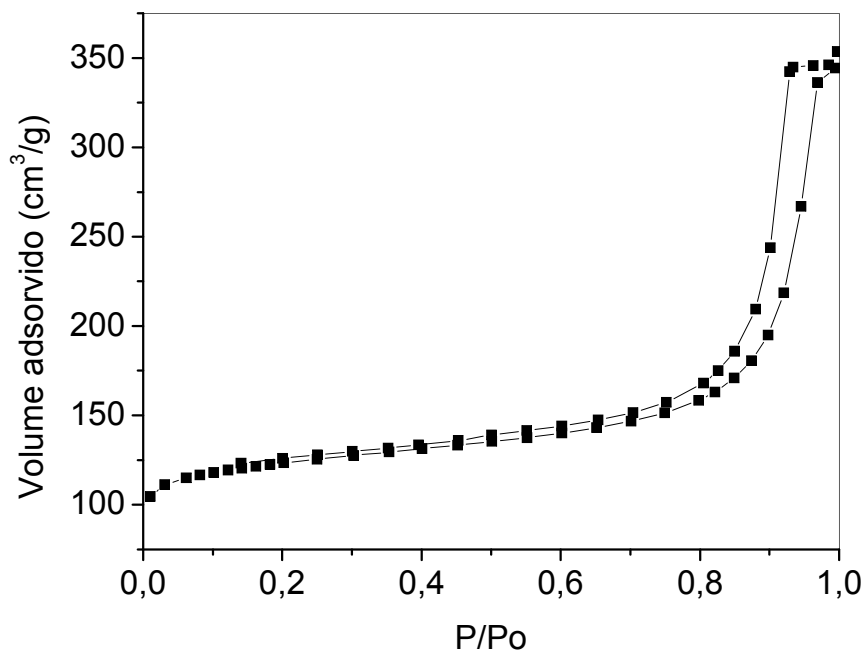
(a)



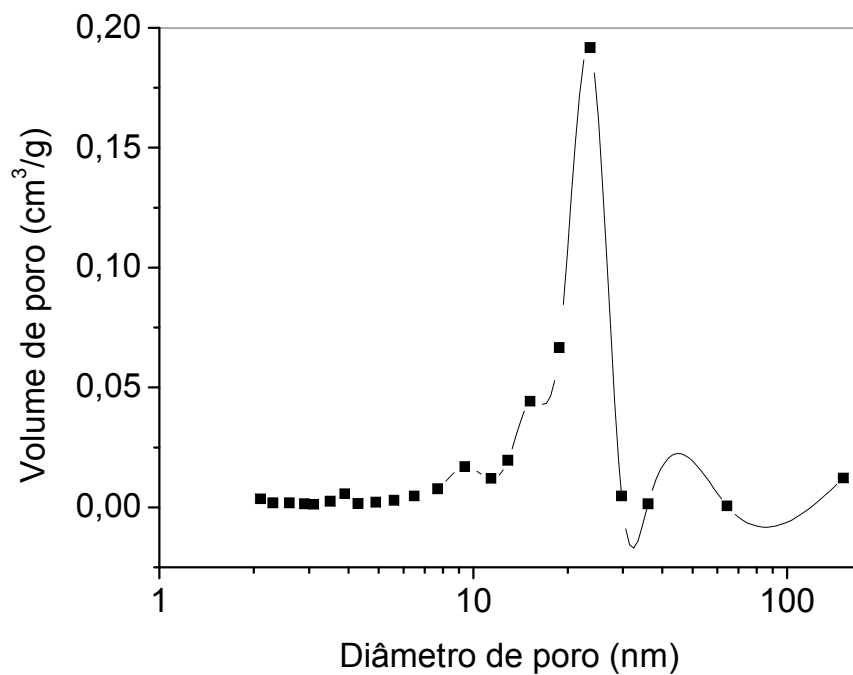
(b)

ANEXO IV

(a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e (b) distribuição do tamanho de poro do catalisador contendo 10 % de vanádio e 1 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 10-1).



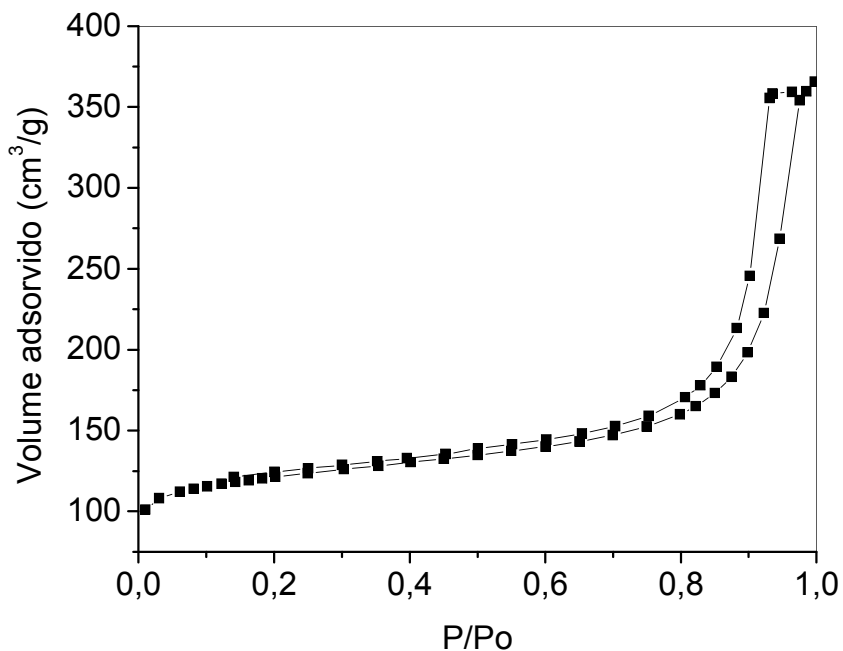
(a)



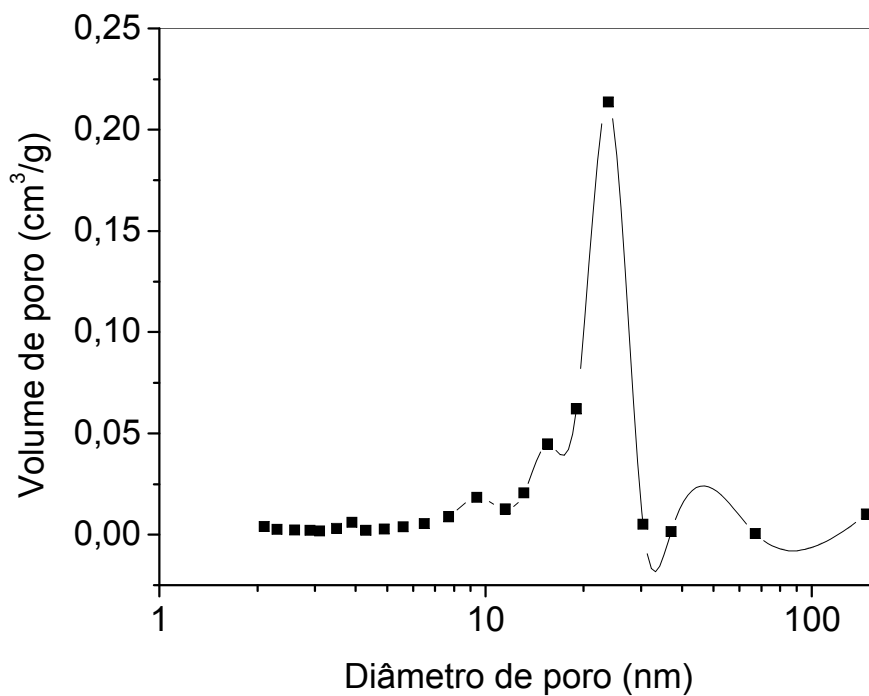
(b)

ANEXO V

(a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e (b) distribuição do tamanho de poro do catalisador contendo 10 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 10-05).



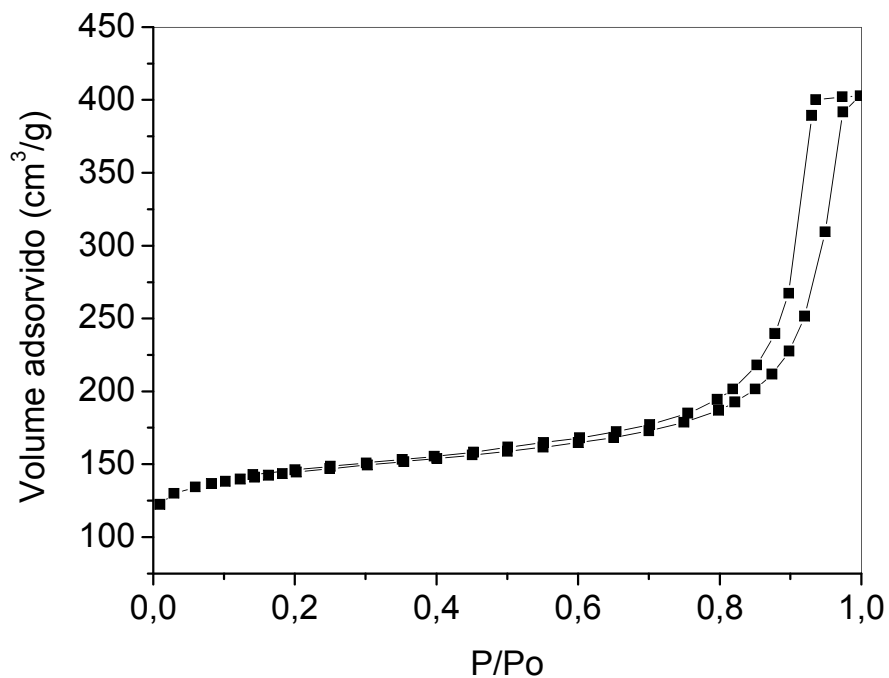
(a)



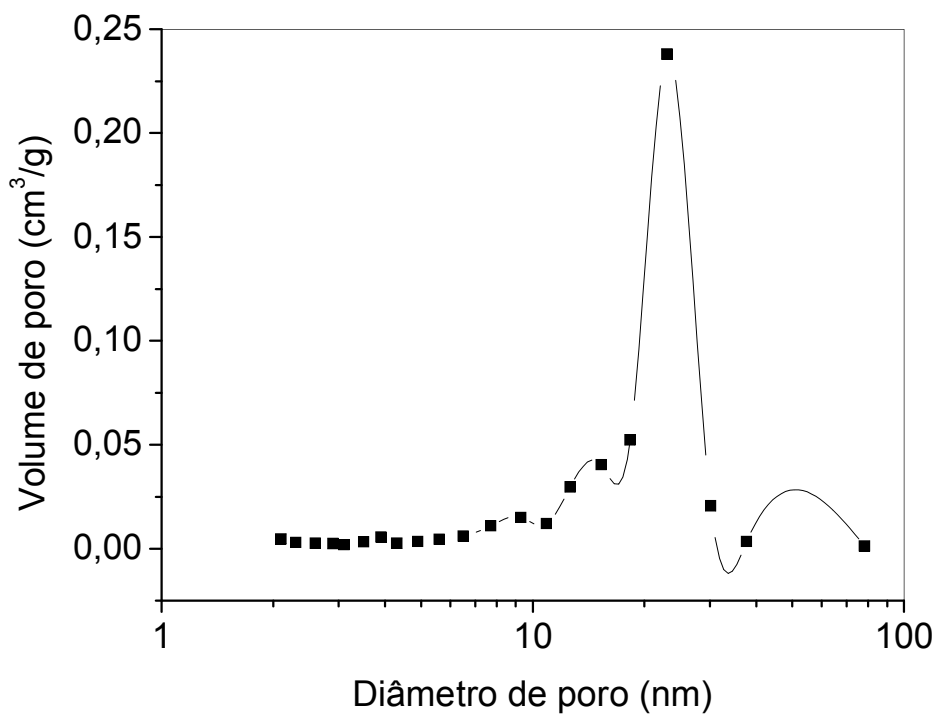
(b)

ANEXO VI

(a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e (b) distribuição do tamanho de poro do catalisador contendo 5 % de vanádio e 1 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 5-1).



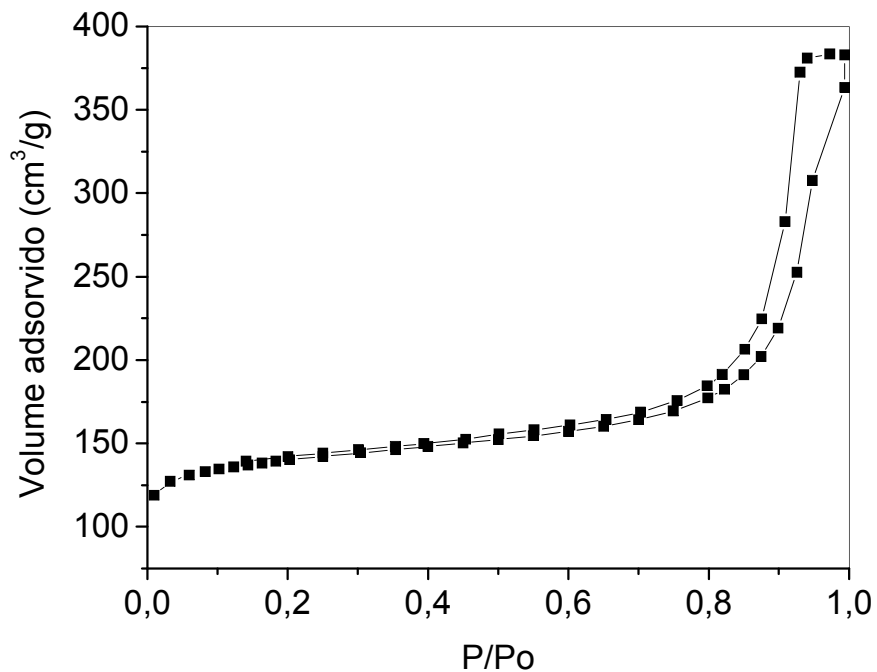
(a)



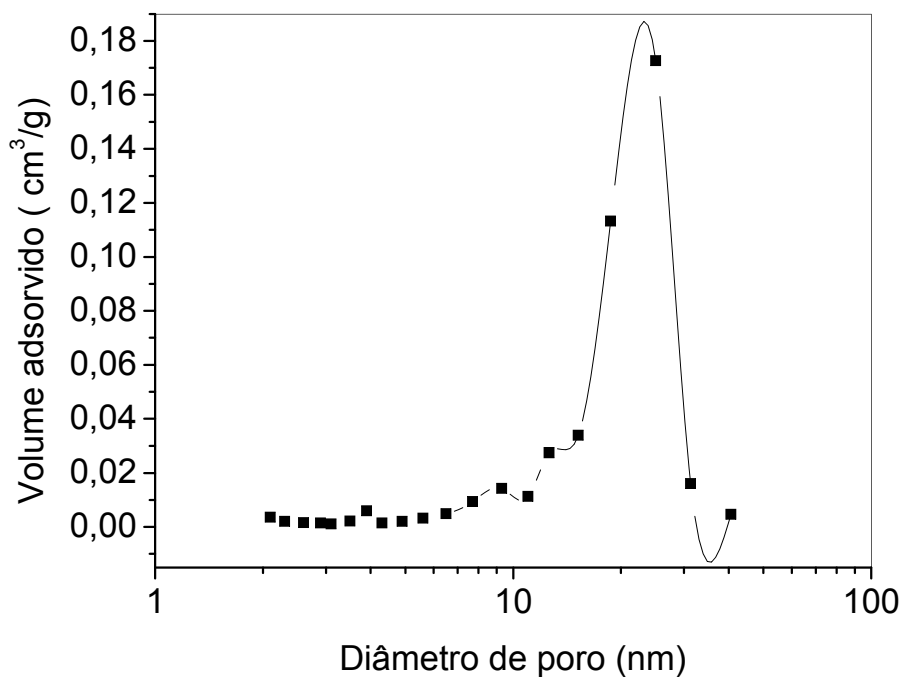
(b)

ANEXO VII

(a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e (b) distribuição do tamanho de poro do catalisador contendo 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 5-05).



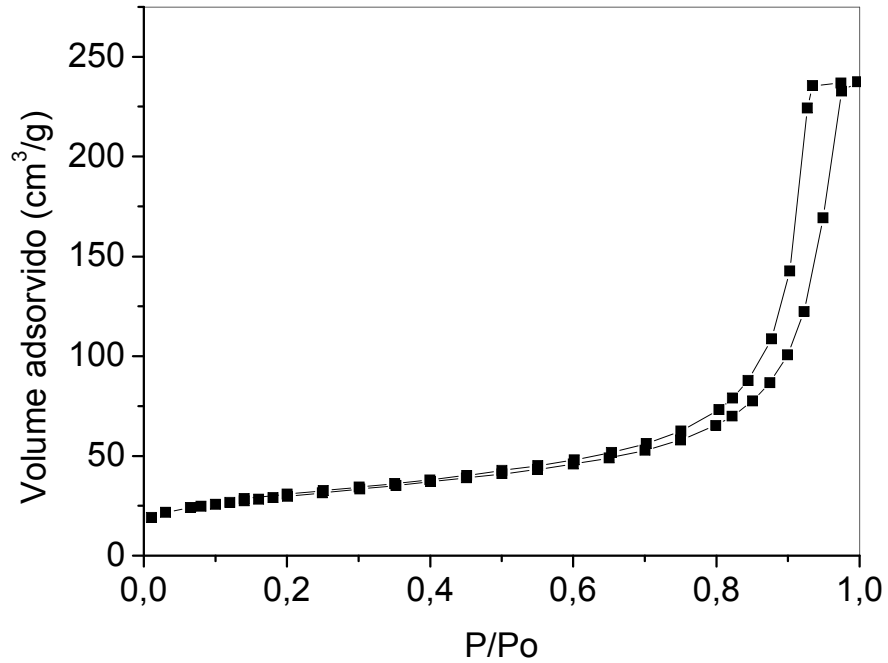
(a)



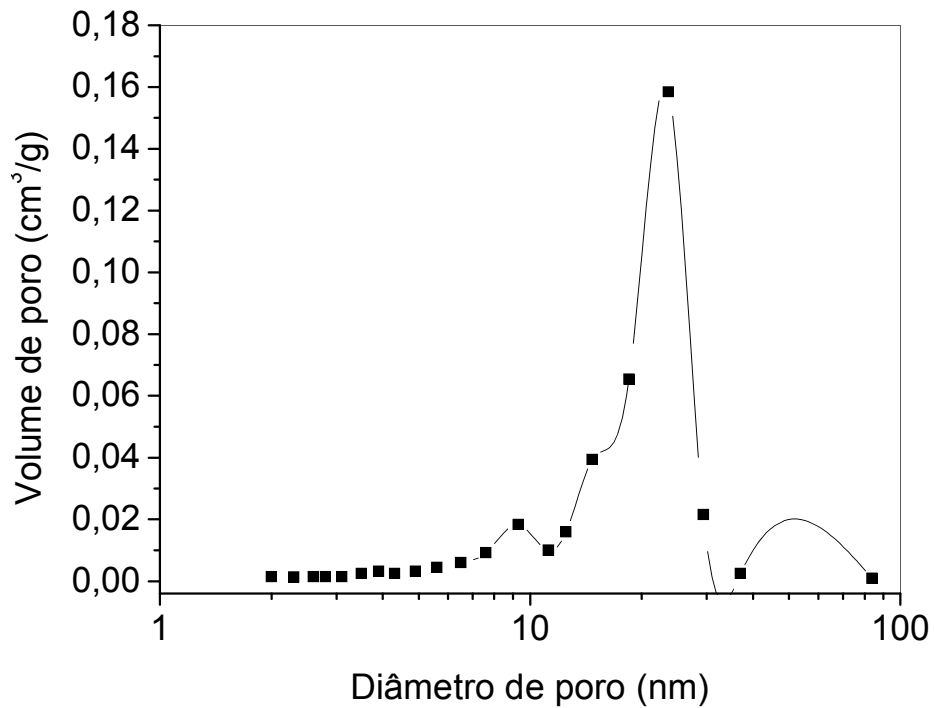
(b)

ANEXO VIII

(a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e (b) distribuição do tamanho de poro do catalisador contendo 10 % (Amostra V/AC 10), após a desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm para a produção de estireno, em ausência de vapor d'água.



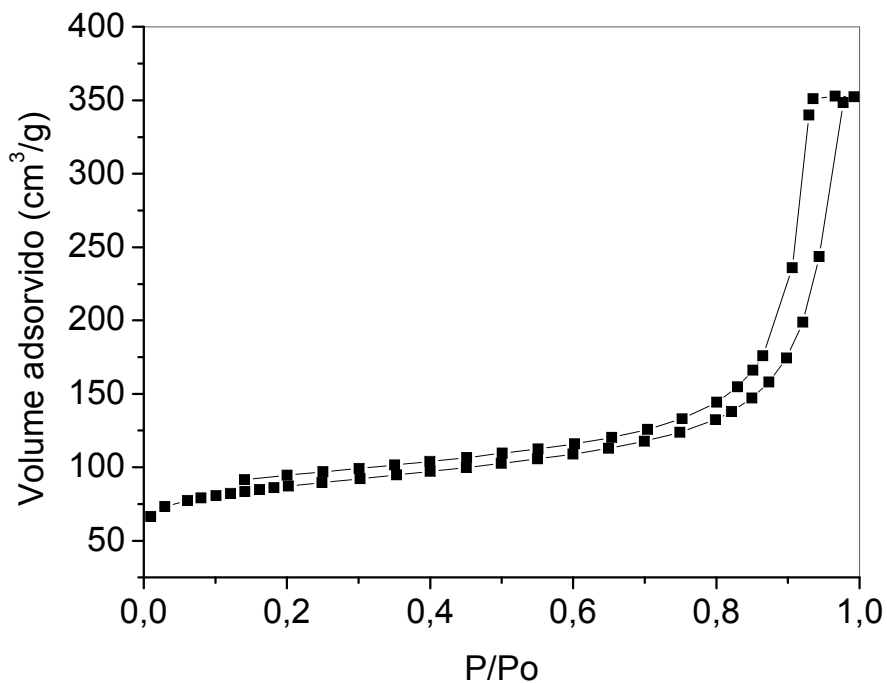
(a)



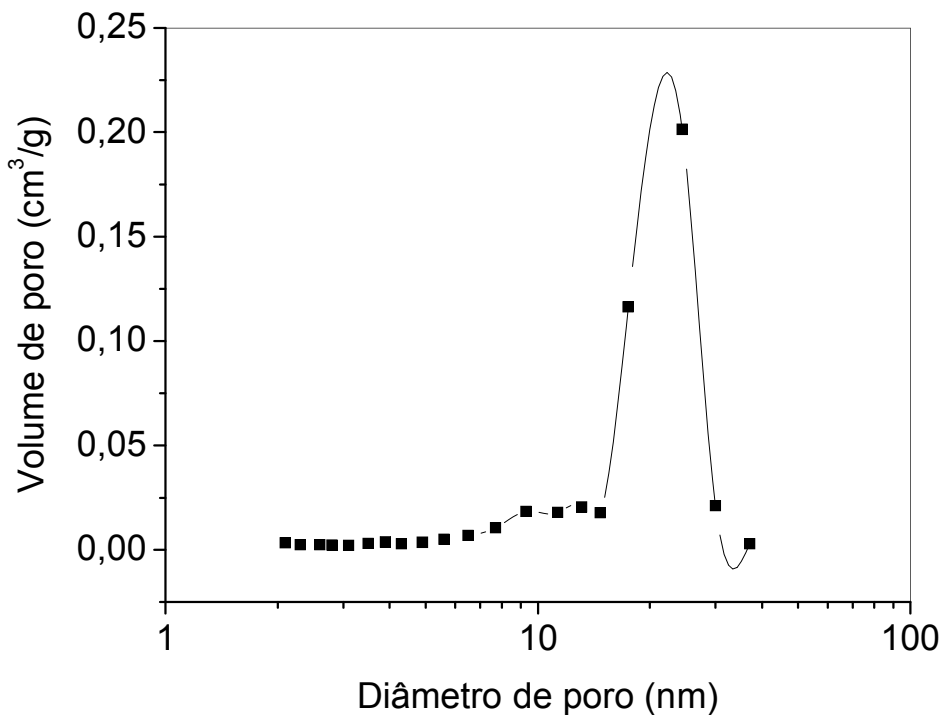
(b)

ANEXO IX

(a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e (b) distribuição do tamanho de poro do catalisador contendo 1 % de magnésio (Amostra Mg/AC 1), após a desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm para a produção de estireno, em ausência de vapor d'água.



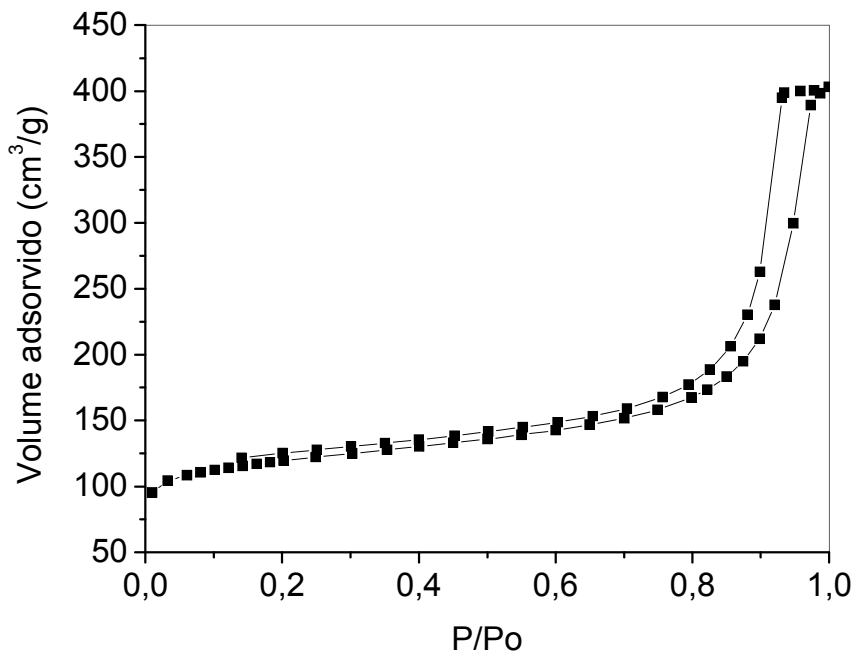
(a)



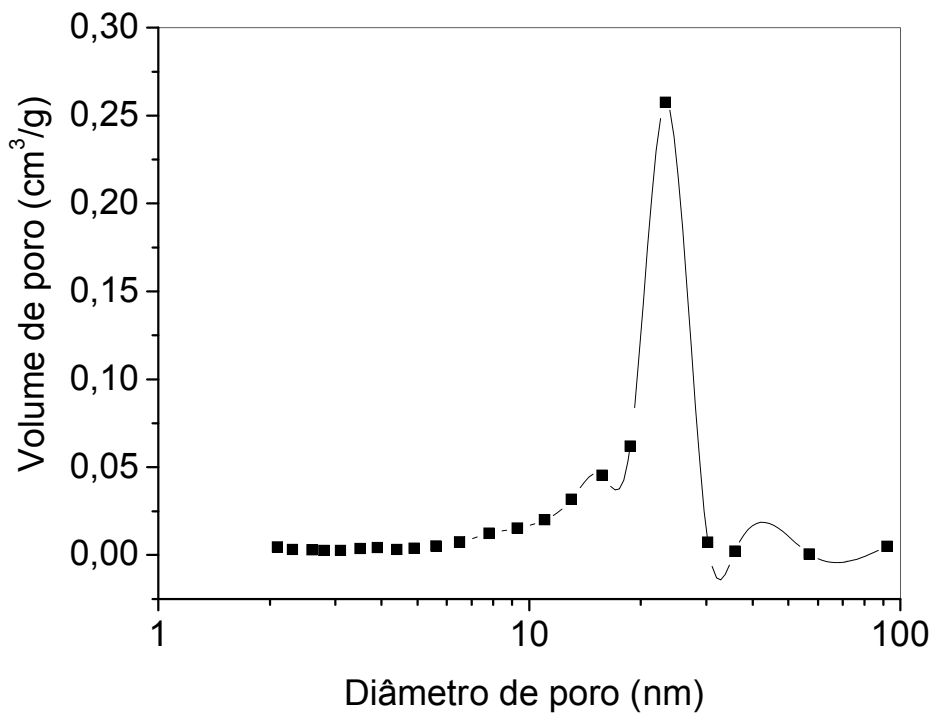
(b)

ANEXO X

(a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e (b) distribuição do tamanho de poro do catalisador contendo 0,5 % de magnésio (Amostra Mg/AC 05), após a desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm para a produção de estireno, em ausência de vapor d'água.



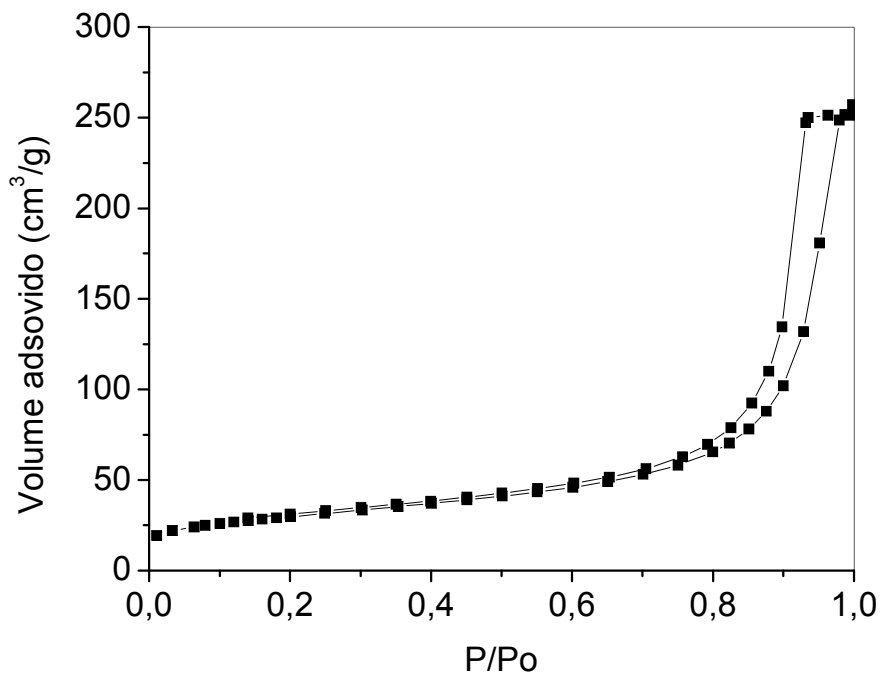
(a)



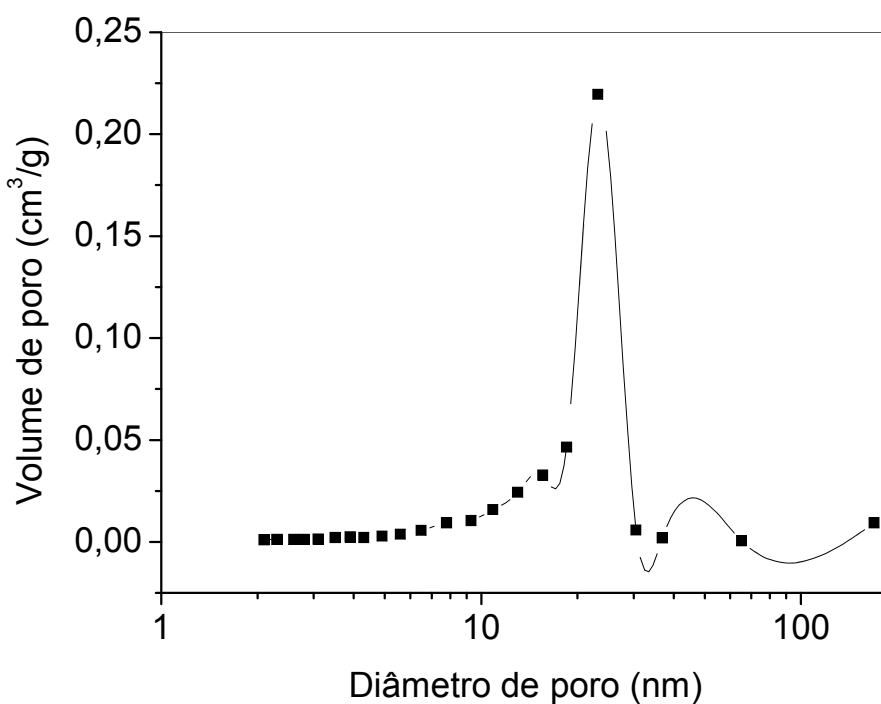
(b)

ANEXO XI

(a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e (b) distribuição do tamanho de poro do catalisador contendo 10 % de vanádio e 1 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 10-1), após a desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm para a produção de estireno, em ausência de vapor d'água.



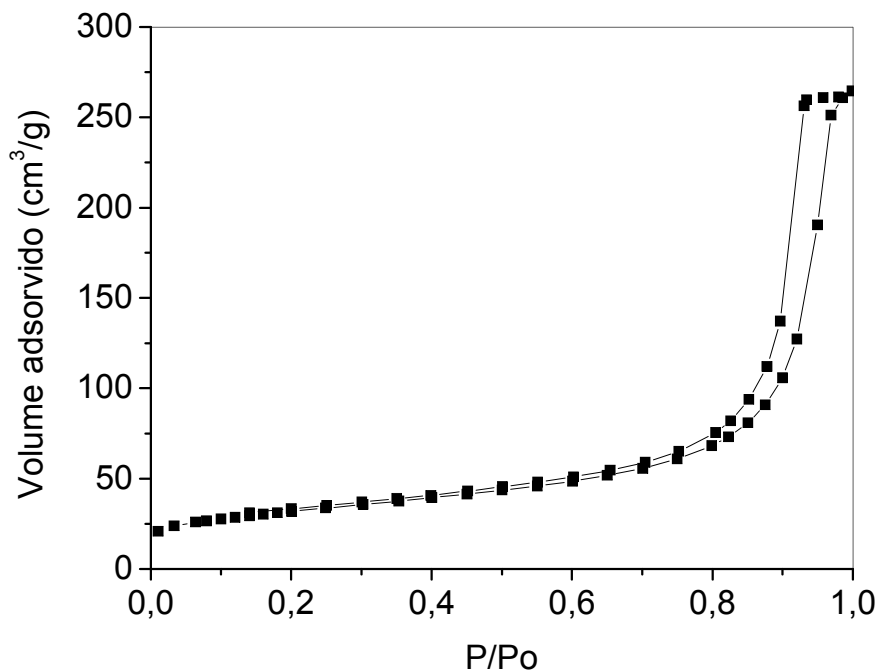
(a)



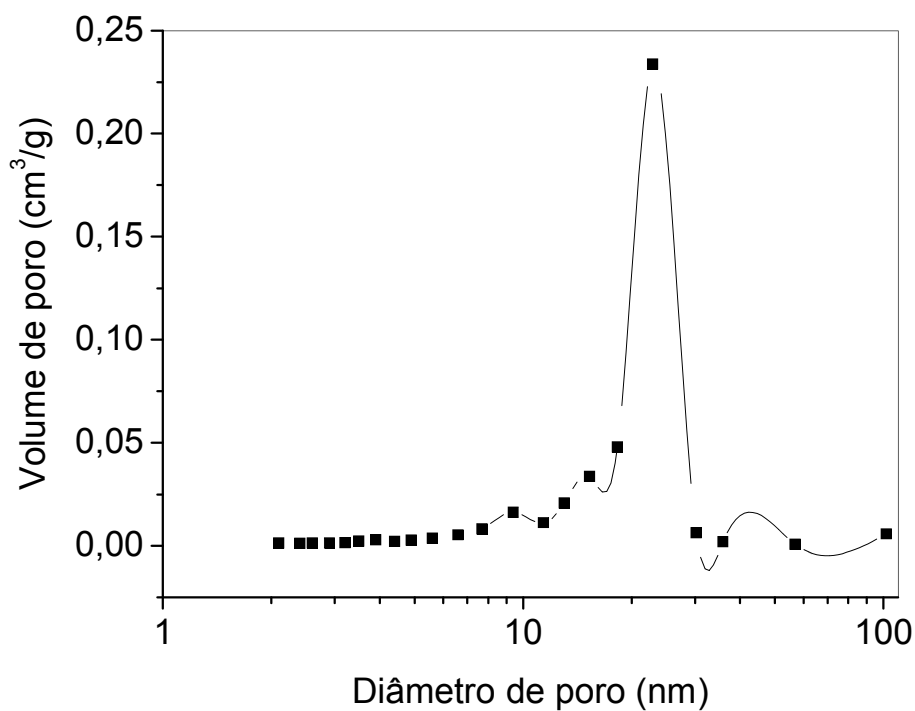
(b)

ANEXO XII

(a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e (b) distribuição do tamanho de poro do catalisador contendo 10 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 10-05), após a desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm para a produção de estireno, em ausência de vapor d'água.



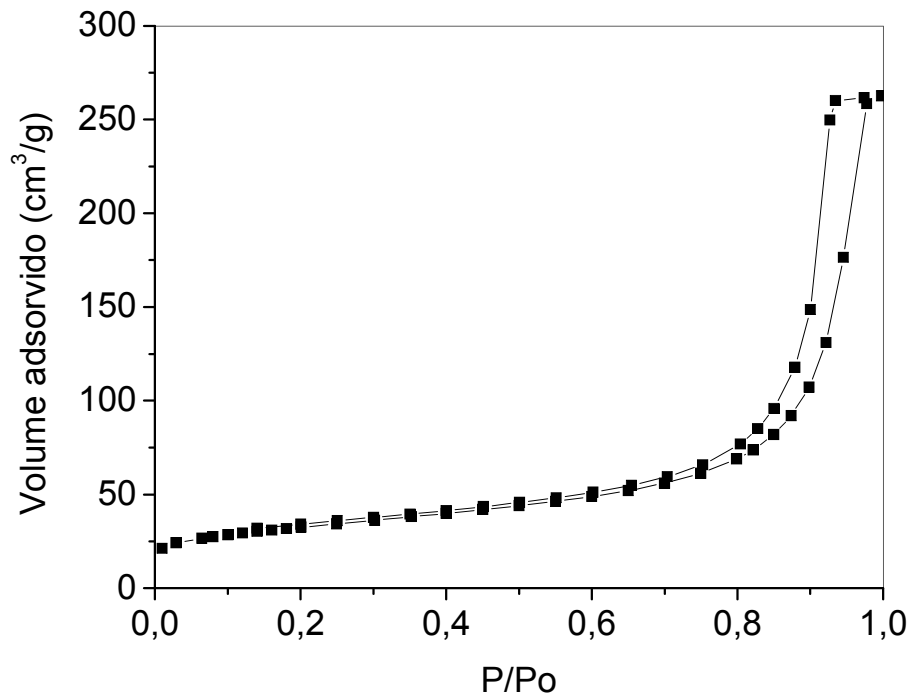
(a)



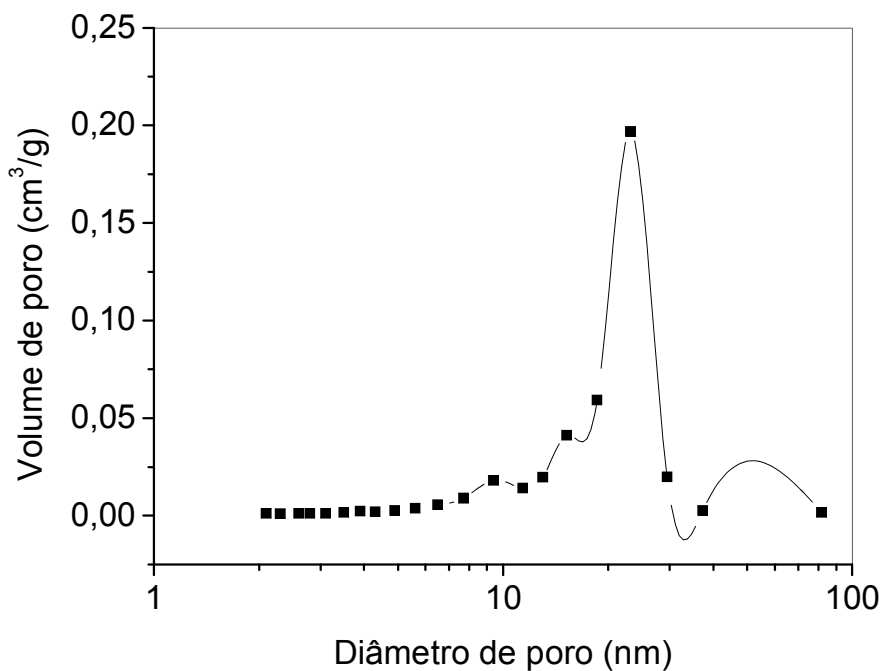
(b)

ANEXO XIII

(a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e (b) distribuição do tamanho de poro do catalisador contendo 5 % de vanádio e 1 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 5-1), após a desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm para a produção de estireno, em ausência de vapor d'água.



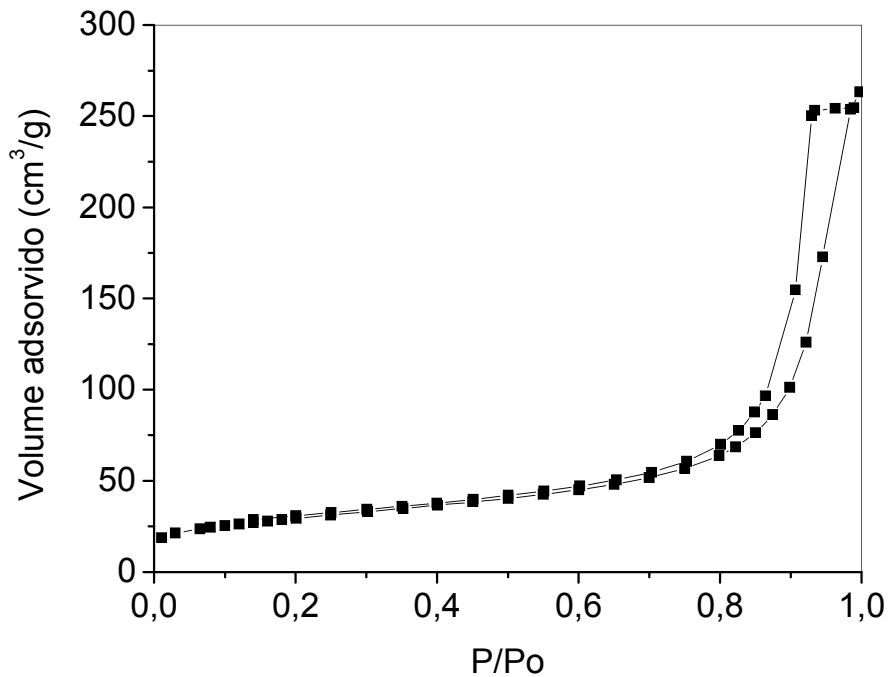
(a)



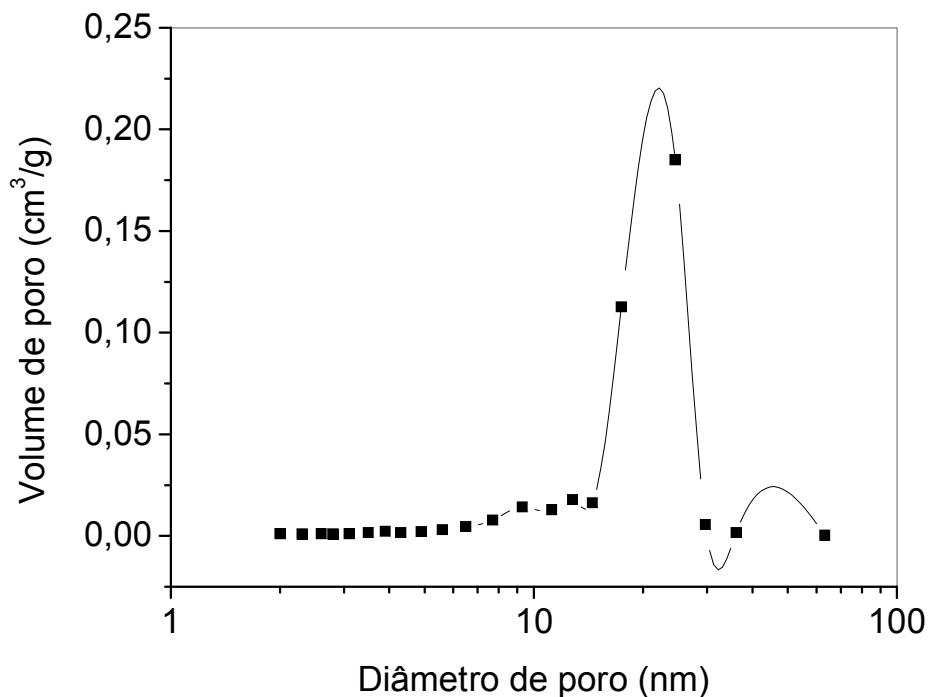
(b)

ANEXO XIV

(a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e (b) distribuição do tamanho de poro do catalisador contendo 5 % de vanádio e 0,5 % de magnésio (Amostra V-Mg/AC 5-05), após a desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C e 1 atm para a produção de estireno, em ausência de vapor d'água.



(a)



(b)