



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

SÉRGIO BOTELHO DE OLIVEIRA

**PREPARAÇÃO DE CATALISADORES BASEADOS EM CARVÃO
ATIVADO POLIMÉRICO PARA A DESIDROGENAÇÃO DO
ETILBENZENO COM DIÓXIDO DE CARBONO**

Salvador
2007

SÉRGIO BOTELHO DE OLIVEIRA

**PREPARAÇÃO DE CATALISADORES BASEADOS EM CARVÃO
ATIVADO POLIMÉRICO PARA A DESIDROGENAÇÃO DO
ETILBENZENO COM DIÓXIDO DE CARBONO**

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

ORIENTADORA: Dra. Maria do Carmo Rangel

Salvador
2007

Oliveira, Sérgio Botelho de

Preparação de catalisadores baseados em carvão ativado polimérico para a desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono / Sérgio Botelho de Oliveira – Salvador-Bahia: S. B. Oliveira. 2007

208 f.

Orientadora: Professora Dra. Maria do Carmo Rangel

Tese de Doutorado – Universidade Federal da Bahia – Instituto de Química - 2007

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

TERMO DE APROVAÇÃO

SÉRGIO BOTELHO DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE COBRE SUPORTADO EM CARVÃO ATIVADO POLIMÉRICO NA DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO COM DIÓXIDO DE CARBONO

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

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Rangel – Orientadora

Pós-Doutora em Cinética Heterogênea
Centre National de la Recherche Scientifique, CNRS, França.

Prof. Dr. Denilson Rabelo

Doutor em Ciência e Tecnologia de Polímeros.
Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Brasil.

Prof. Dr. Marco André Fraga

Doutor em Engenharia Química.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

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

Doutora em Química.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

Prof. Dr. Silvío do Desterro Cunha

Doutor em Química.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

Prof. Dr. Jorge Maurício David

Pós-Doutor em Química dos Produtos Naturais
University Of Illinois At Chicago, UIC, Estados Unidos.

Salvador, 10 de setembro de 2007

Dedico este trabalho:

À Antonina, minha mãe, por ter me encaminhado no mundo da química e me acolhido durante todo o curso de Doutorado. Carlos, meu pai, que dedicou a vida pelos filhos.

À minha esposa Joelma e filhos, Ravel e Stephanie, pela compreensão, carinho e paciência.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Maria do Carmo e Denílson Rabelo pelo carinho e orientação incondicional durante os trabalhos de doutorado.

Aos meus amigos, colegas, companheiros de trabalho em laboratório: Danns, Ana Paula, Raphael, Valmir, Francielli, Karina e muitos outros que já não convivem em nosso ambiente de trabalho, pela alegria e descontração nas horas difíceis, em que tudo parece dar errado e, mesmo assim, você consegue sorrir.

Aos meus colegas do Grupo GECCAT por todo o carinho que me dedicaram, pela acolhida no laboratório e pela atenção que dispensaram durante os trabalhos realizados na UFBA, em especial a Maurício, Manu, Márcia, Antônia, Renatinho, Jaildes, Amália e muitos outros que não me dou o direito de esquecer.

Aos colegas da UFG e CEFETGO pelo apoio e companheirismo.

A todos aqueles que sempre acreditaram no meu trabalho e não me deixaram esmorecer mesmo nas horas que eu achava que tudo estava dando errado.

Epígrafe

A organização do nosso sistema planetário como tendo o sol no centro, as leis de Kepler, o princípio da inércia, a lei da gravitação universal, a teoria da evolução, a idéia do inconsciente (Freud), não são, todas elas, construções da imaginação, provocadas por dados problemáticos?

Um cientista sem imaginação é como um pássaro sem asas.

Rubem Alves

RESUMO

Resinas de estireno e divinilbenzeno são materiais atrativos para muitos propósitos por causa das suas propriedades, variedade de grupos funcionais na superfície e porosidade, que podem ser controlados na síntese. Essas características também favorecem a produção de suportes e catalisadores baseados em carvão, com elevada áreas superficiais específicas e com grupos funcionais na superfície, que podem agir como sítios ativos. Eles podem ser usados em muitas reações, entre elas, a desidrogenação do etilbenzeno para produzir estireno. Esse monômero é comercialmente produzido pela desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor de água, mas este processo possui um custo elevado e, portanto, há a necessidade de novas alternativas de produção. A substituição do vapor pelo dióxido de carbono é uma das opções mais atrativas para diminuir o custo energético e, dessa forma, muitos estudos têm sido conduzidos para obter novos catalisadores para essa reação. Com este objetivo, neste trabalho foi descrita a preparação de catalisadores de cobre suportado em carvão ativado polimérico, assim como sua avaliação na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono. O carvão ativado polimérico foi preparado a partir do copolímero estireno e divinilbenzeno sulfonado, seguido da calcinação (250 °C), carbonização (900 °C) e ativação (800 °C). Os íons cobre foram adsorvidos nesse sólido por diversos métodos. O efeito dos metais alcalinos (magnésio e sódio) nas propriedades texturais e catalíticas dos sólidos foi também estudado. As amostras foram caracterizadas por espectrofotometria de absorção atômica, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, medidas de área superficial específica e de porosidade, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Os catalisadores foram avaliados na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono, a 1 atm e em diversas temperaturas (400, 500 e 600°C). Foram obtidos sólidos com diferentes propriedades texturais e catalíticas, dependendo do método de preparação, assim como da presença de metais. O uso de uma razão de estireno/divinilbenzeno de 15/85 levou à produção de um carvão ativado com a elevada área superficial específica, capaz de adsorver grandes quantidades de cobre, devido aos grupos funcionais gerados na superfície. As propriedades texturais e catalíticas do carvão ativado com cobre foram fortemente dependentes do método de incorporação do cobre. O catalisador mais ativo foi produzido quando o cobre foi adsorvido no carvão ativado previamente oxidado por quatro vezes sucessivas, utilizando-se uma mistura de oxigênio em nitrogênio. Em ambos os sólidos CA e CON, o cobre e os grupos funcionais superficiais no carvão ativado foram ativos na reação. A adição do magnésio aumentou a seletividade a estireno, devido à neutralização de sítios ácidos residuais. O catalisador produzido foi mais ativo do que uma amostra de um catalisador comercial avaliado na presença de vapor, mostrando que o catalisador é promissor para fins industriais.

Palavras-chave: carvão ativado polimérico; desidrogenação do etilbenzeno; estireno; dióxido de carbono

ABSTRACT

Styrene and divinylbenzene resin is an attractive material for several purposes because of its properties, such as the variety of surface functional groups and porosity, which can be controlled during the synthesis. These characteristics also favor the production of carbon-based supports and catalysts with high specific surface areas and with functional groups on the surface, which can act as active sites. They can be used for several reactions, among them, the ethylbenzene dehydrogenation to produce styrene. This monomer is commercially produced by the ethylbenzene dehydrogenation in the presence of steam but it is a high cost process and thus new alternatives are much needed. The replacement of steam by carbon dioxide is one of the most attractive options to decrease the energy cost and thus several studies have been carried out to find new catalysts for this reaction. With this goal in mind, the preparation of catalysts based on polymeric activated carbon-supported copper, as well as their evaluation in ethylbenzene dehydrogenation in the presence of carbon dioxide, was described in this work. The polymeric activated carbon was prepared from sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer, followed by calcination (250 °C), carbonization (900 °C) and activation (800 °C). Copper ions were adsorbed in these solids by several methods. The effect of alkaline metals (magnesium and sodium) on the textural and catalytic properties of the solids was also studied. Samples were characterized by atomic absorption spectrometry, Fourier transform infrared spectroscopy, specific surface area and porosity measurements, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The catalysts were evaluated in ethylbenzene dehydrogenation in the presence of carbon dioxide at 1 atm and several temperatures (400, 500 and 600 °C). Solids with different textural and catalytic properties were obtained depending on the preparation method as well as on the presence of metals. The use of a styrene to divinylbenzene ratio of 15/85 leads to the production of an active carbon with the highest specific surface area, which is also able to adsorb a large amount of copper, due to the surface functional groups generated. The textural and catalytic properties of the activated carbon-supported copper largely depended on the method of the copper incorporation. The most active catalyst was produced when copper was adsorbed on activated carbon previously oxidized four times successive with a gas mixture of oxygen in nitrogen. In these solids CA and CON, both copper and the surface functional groups on the activated carbon were active for the reaction. The addition of magnesium increased the selective to styrene, due to the neutralization of the acidic sites on the surface, active for the production of toluene and benzene. The further rising of the catalyst with a sodium hydroxide solution increased the selectivity even more, due to the neutralization of the residual acidic sites. The catalyst produced was more active than a commercial sample evaluated in the presence of steam, showing that the catalyst is promising for industrial purposes.

Keywords: polymeric activated carbon; ethylbenzene dehydrogenation; styrene; carbon dioxide

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Representação esquemática da estrutura do carvão ativado.	36
Figura 02	Fluxograma resumido das etapas de preparação do catalisador de carvão ativado com metal.	38
Figura 03	Mecanismo de formação da estrutura de poro durante a copolimerização em suspensão do copolímero de estireno-divinilbenzeno.	39
Figura 04	Síntese do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado.	42
Figura 05	Distribuição de mesoporos da amostra de celulose (a) carbonizada e (b) ativada.	52
Figura 06	Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de PET (a) carbonizada e (b) ativada.	52
Figura 07	Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de CEL (a) carbonizada e (b) ativada.	53
Figura 08	Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de PET (a) carbonizada e (b) ativada.	54
Figura 09	Distribuição de microporos de amostras de carvão ativado da CEL: - estreita; --- larga; ... total.	54
Figura 10	Distribuição de microporos de amostras de carvão ativado de PAN: - estreita; --- larga; ... total.	54
Figura 11	Grupos superficiais do carvão e sua decomposição.	61
Figura 12	Espectro de DRIFT da amostra Cu/AC-HNO ₃ (A) antes de qualquer pré-tratamento, (B) após redução a 150 °C e (C) após redução a 300 °C.	63
Figura 13	(A) Micrografia Eletrônica de Transmissão da Amostra Cu/AC-HNO ₃ após a redução a 300 °C. (B) Correspondente distribuição de tamanho de partículas de cobre.	64
Figura 14	Imagens de microscopia eletrônica de varredura de pérolas de carvão: (a) forma esférica das pérolas; (b e c) morfologia das pérolas; (d) saliências e poros.	67
Figura 15	Imagem tridimensional da microscopia de força atômica da superfície das pérolas.	67
Figura 16	Análise de microssonda de elétrons de cristais de níquel dispersos na superfície da pérola de carvão.	68
Figura 17	Esquema das prováveis reações que ocorrem na desidrogenação oxidativa	

	do etilbenzeno em presença de oxigênio.	75
Figura 18	Fluxograma mostrando as etapas de síntese das amostras obtidas.	81
Figura 19	Esquema de aparelhagem utilizada na síntese do suporte catalítico.	82
Figura 20	Esquema do teste microcatalítico empregado na avaliação dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono, em que A= forno; B= cromatógrafo a gás; C= saturador; D= banho de óleo; E= reator; F= computador integrador; G= indicador da temperatura do forno; H = controlador da temperatura do forno; I= indicador de temperatura do saturador.	97
Figura 21	Micrografia óptica das microesferas do copolímero estireno – divinilbenzeno (a) Amostra R02 (razão molar de Sty/DVB 15/85) e (b) Amostra R2 (razão molar Sty/DVB 70/30).	101
Figura 22	Espectro de FTIR da Amostra R02 (razão molar Sty/DVB=15/85).	102
Figura 23	Isotermas de sorção de nitrogênio a -196 °C da Amostra R4 (com 78% de estireno e 22% de divinilbenzeno).	103
Figura 24	Isotermas de sorção de nitrogênio a -196 °C da Amostra R02 (com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno).	104
Figura 25	Isotermas de sorção de nitrogênio a -196 °C da Amostra R2 (com 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno).	104
Figura 26	Micrografia óptica de microesferas dos copolímeros estireno – divinilbenzeno sulfonados (a) R02S (razão molar Sty/DVB = 15/85) e (b) R2S (razão molar Sty/DVB = 70/30).	105
Figura 27	Espectro de FTIR do copolímero com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, sulfonado (Amostra R02S).	106
Figura 28	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C das microesferas da Amostra R02S (obtida com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno e submetida ao processo de sulfonação).	107
Figura 29	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C da Amostra R2S (obtida com 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno e submetida ao processo de sulfonação).	107
Figura 30	Curvas de DTA e TG da amostra de copolímero R02, preparada com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, antes (a) e após a sulfonação (b).	109
Figura 31	Curvas de TG e DTG da resina preparada com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno e submetida à sulfonação, calcinação a 250 °C (Amostra R02S25).	110
Figura 32	Espectro de FTIR da resina preparada com 15% de estireno e 85% de	

- divinilbenzeno, submetida à sulfonação e calcinação a 250 °C (Amostra R02S25). 112
- Figura 33 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C da resina preparada com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, submetida à sulfonação, calcinação a 250 °C e posterior carbonização a 900 °C (Amostra R02S9). 113
- Figura 34 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C da resina preparada com 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno, submetida à sulfonação, calcinação a 250 °C e posterior carbonização a 900 °C (Amostra R2S9). 113
- Figura 35 Difrátograma de raios X da resina preparada com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, submetida à sulfonação, adsorção com íons cobre, calcinação a 250 °C e carbonização a 900 °C (Amostra R02SC9). Carvão ativo (x), cobre metálico (●) e sulfeto de cobre (◆). 116
- Figura 36 Distribuição de tamanho dos poros da amostra obtida com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, após sulfonação, calcinação a 250 °C, carbonização a 900 °C e ativação a 800 °C (R02S9A). 118
- Figura 37 Distribuição de tamanho dos poros da amostra obtida com 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno, após sulfonação, calcinação a 250 °C, carbonização a 900 °C e ativação a 800 °C (R2S9A). 118
- Figura 38 Micrografia óptica das microesferas da amostra preparada com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, submetida à sulfonação, calcinação a 250 °C, carbonização a 900 °C e ativação a 800 °C por 4h (R02S9A4). 119
- Figura 39 Curvas de TG e DTG do carvão ativado polimérico obtido pela sulfonação, calcinação a 250 °C, carbonização a 900 °C e ativação a 800 °C por 4h da resina preparada com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno (Amostra R029A4). 120
- Figura 40 Espectros de FTIR do carvão ativado e oxidado com (a) ácido nítrico (CAN), (b) oxigênio em nitrogênio (CON1) e adsorvidos com cobre (c) CAN-C e (d) CON1-C. 122
- Figura 41 Difrátograma de raios X do catalisador obtido por adsorção dos íons cobre pelo carvão oxidado com ácido nítrico (Amostra CAN-C). 123
- Figura 42 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C das amostras de carvão ativado oxidado com ácido nítrico sem cobre (CAN) (●) e com cobre (CAN-C) (■). 123
- Figura 43 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C dos carvões

- ativados com oxigênio em nitrogênio sem cobre (CON1) (■) e com cobre (CON1-C) (●). 124
- Figura 44 Conversão do etilbenzeno (■) e seletividade a estireno (●) do catalisador oxidado com ácido nítrico (Amostra CAN-C), em função do tempo, na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono, conduzida a 600 °C e 1 atm. 126
- Figura 45 Conversão do etilbenzeno (■) e seletividade a estireno (●) do catalisador oxidado com oxigênio em nitrogênio (Amostra CON1-C), em função do tempo, na desidrogenação do etilbenzeno em presença dióxido de carbono, conduzida a 600 °C e 1 atm. 127
- Figura 46 Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio a – 196 °C do carvão oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio e impregnado com solução 0,74 mol.L⁻¹ de cobre (Amostra CON2-C74). 128
- Figura 47 Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio a – 196 °C do carvão oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio e impregnado com solução 1,48 mol.L⁻¹ de cobre (Amostra CON2-C148). 129
- Figura 48 Curvas de distribuição de poros dos catalisadores [CON2-C74 (▼) e CON2-C148 (●)] antes e após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C [(CON2-C74 (▲) e CON2-C148 (■)]. Amostras CON2-C74 e CON2-C148: cobre suportado em carvão ativado, oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com solução 0,74 e 1,48 mol.L⁻¹ de cobre, respectivamente. 130
- Figura 49 Conversão do etilbenzeno em função do tempo de reação sobre os catalisadores: Amostras CON2-C74 (▲) e CON2-C148 (■) e sobre o catalisador comercial (x), na desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono conduzida a 500 °C. Amostras CON2-C74 e CON2-C148: cobre suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com soluções 0,7 e 1,48 molL⁻¹ de cobre. 131
- Figura 50 Conversão do etilbenzeno em função do tempo da reação na desidrogenação de etilbenzeno sobre o catalisador CON2-C74, nas temperaturas de 400 °C (Δ), 500 °C (▲) e 600 °C (◇). Amostra CON2-C74: cobre suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com uma solução de 0,74 molL⁻¹ de cobre. 132
- Figura 51 Conversão do etilbenzeno em função do tempo da reação na desidrogenação de etilbenzeno sobre o catalisador CON2-C148, nas temperaturas de 400 °C (◇) e 500 °C (▼). Amostra CON2-C148: cobre

- suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com uma solução de $1,48 \text{ mol.L}^{-1}$ de cobre. 132
- Figura 52 Seletividade a estireno dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono, conduzida a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Amostras CON2-C74 (\blacktriangle) e CON2-C148 (\blacksquare): cobre suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com soluções $0,74$ e $1,48 \text{ mol.L}^{-1}$ de cobre, respectivamente. Catalisador comercial (x). 133
- Figura 53 Seletividade a estireno do catalisador CON2-C74 na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono a 400°C (Δ), 500°C (\blacktriangle) e 600°C (\diamond). Amostra CON2-C74: cobre suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com solução $0,74 \text{ mol.L}^{-1}$ de cobre. 134
- Figura 54 Seletividade a benzeno dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono, conduzida a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Amostras CON2-C74 (\blacktriangle) e a CON2-C148 (\blacksquare) cobre suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com solução $0,74 \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,48 \text{ mol.L}^{-1}$ de cobre, respectivamente. (x) Catalisador comercial. 135
- Figura 55 Seletividade a tolueno dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono, conduzida a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Amostras CON2-C74 (\blacktriangle) e CON2-C148 (\blacksquare).cobre suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com solução $0,74 \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,48 \text{ mol.L}^{-1}$ de cobre, respectivamente. (x) Catalisador comercial. 135
- Figura 56 Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ do carvão oxidado com oxigênio em nitrogênio a 800°C (Amostra CON). 137
- Figura 57 Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ do catalisador preparado pela adsorção de cobre e magnésio em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (Amostra CON-CM) antes da desidrogenação do etilbenzeno. 138
- Figura 58 Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ do catalisador preparado pela adsorção de cobre e magnésio em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e tratado com solução de hidróxido de sódio (Amostra CON-CMN), antes da desidrogenação do etilbenzeno. 138
- Figura 59 Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ do catalisador

- preparado pela adsorção de cobre e magnésio em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM) após a reação de desidrogenação do etilbenzeno. 139
- Figura 60 Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C do catalisador preparado pela adsorção de cobre e magnésio em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C e tratado com solução de hidróxido de sódio (Amostra CON-CMN), após a desidrogenação do etilbenzeno. 139
- Figura 61 Curva de distribuição de poros do catalisador de cobre e magnésio suportados em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600°C (Amostra CON-CM), antes da desidrogenação do etilbenzeno. 141
- Figura 62 Curva de distribuição de poros do catalisador de cobre e magnésio suportados em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C e tratado com solução de hidróxido de sódio (Amostra CON-CMN), antes da desidrogenação do etilbenzeno. 141
- Figura 63 Curva de distribuição de poros do catalisador de cobre e magnésio suportados em carvão oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM), após a desidrogenação do etilbenzeno. 142
- Figura 64 Curva de distribuição de poros do catalisador de cobre e magnésio suportados em carvão ativado oxidado com oxigênio e nitrogênio a 600 °C e tratado com solução de hidróxido de sódio (Amostra CON-CMN), após a desidrogenação do etilbenzeno. 142
- Figura 65 Difrátograma de raios X do catalisador de cobre e magnésio suportados em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM) antes da desidrogenação do etilbenzeno. 143
- Figura 66 Difrátograma de raios X do catalisador de cobre e magnésio suportados em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM) após a desidrogenação do etilbenzeno. 143
- Figura 67 Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON), antes da desidrogenação do etilbenzeno, com aumento de (a) 30x, (b) 100x, (c) 400x e (d) 4500x. 145
- Figura 68 Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON), antes da desidrogenação do etilbenzeno, com aumento de (a) 400x e (b) 4500x e os respectivos espectros de EDS. 145
- Figura 69 Micrografia eletrônica de varredura do catalisador de cobre suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra

- CON-C) antes da desidrogenação do etilbenzeno, com ampliação de (a) 30x, (b) 100x, (c) 400x, (d) 4500x e (e) 4500x e os espectros de EDS correspondentes. 146
- Figura 70 Micrografia eletrônica de varredura do catalisador de cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM), antes da desidrogenação do etilbenzeno. Ampliação de (a) 30x, (b) 100x, (c) 400x, (d) 4500x e (e) 4500x e os espectros de EDS correspondentes. 147
- Figura 71 Micrografia eletrônica de varredura do catalisador de cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM), após a desidrogenação do etilbenzeno. Ampliação de (a) 30x, (b) 100x, (c) 400x, (d) 4500x e (e) 4500x e os espectros de EDS correspondentes. 148
- Figura 72 Curva de TG do catalisador com cobre e magnésio suportados em carvão ativado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM). 150
- Figura 73 Curva de TG do catalisador de cobre e magnésio suportados em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C e tratado com solução de hidróxido de sódio (Amostra CON-CMN). 150
- Figura 74 Espectros de TPD normalizados das amostras (a) carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (CON) e (b) cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (CON-CM). 151
- Figura 75 Mecanismos de transformação de grupos funcionais por efeito de temperatura e de metais: transformação de (a) ácido carboxílico aromático em lactonas; (b) ácido carboxílico em lactois e (c) grupos fenólicos em pontes oxigenadas entre anéis. 152
- Figura 76 Conversão de etilbenzeno na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, sobre o catalisador de cobre suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (CON-C) (▼). 154
- Figura 77 Conversão em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, sobre o catalisador de cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM) (▼). 154
- Figura 78 Conversão em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, sobre

- o catalisador de cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C e tratado com hidróxido de sódio (Amostra CON-CMN) (▼). 155
- Figura 79 Conversão em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, sobre o carvão ativado oxidado com solução de permanganato de potássio (Amostra COPK) (▼). 155
- Figura 80 Seletividade a estireno na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, sobre o catalisador de cobre suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (CON-C) (●). 156
- Figura 81 Seletividade a estireno na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, do catalisador de cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM). 157
- Figura 82 Seletividade a estireno na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, do catalisador de cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C e tratado com hidróxido de sódio (Amostra CON-CMN). 157
- Figura 83 Seletividade a estireno na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, do carvão ativado oxidado com solução de permanganato de potássio (Amostra COPK). 158
- Figura 84 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C das amostras obtidas com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, após sulfonação, calcinação a 250 °C (-◆-) (R02S25), carbonização a 900 °C (-★-) (R02S9) e ativação a 800 °C por 4 h (-■-) (R02S9A4). 163
- Figura 85 Distribuição de tamanho de poros das Amostras preparadas com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno (R02) (-■-), após a sulfonação (R02S) (-◇-), calcinação a 250 °C (R02S25) (-●-), carbonização a 900 °C (R02S9) (-★-) e ativação a 800 °C por 4 h (R02S9A4) (-▲-). 165
- Figura 86 Esquemas dos mecanismos de ação cooperativa dos sítios ácidos com os sítios básicos da superfície do catalisador. (a) Reação de desidrogenação direta e (b) reação combinada de WGSR com dióxido de carbono. 168
- Figura 87 Conversão de etilbenzeno em função do tempo de reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, sobre a Amostra R02S9A (■): carvão ativado

preparado a partir do copolímero com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, sulfonado, calcinado a 250 °C, carbonizado a 900 °C e ativado a 600 °C por 2 h; Amostra CON (●): Amostra R02S9A oxidada com oxigênio em nitrogênio a 600 °C e Amostra COPK (▲): Amostra R02S9A oxidada com solução de permanganato de potássio.

173

Figura 88 Conversão de etilbenzeno na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, sobre a Amostra CON-C (■): cobre suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 800 °C; Amostra CON-CM (●): cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C; Amostra CON-CMN (▲): cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C e tratado com hidróxido de sódio.

173

Figura 89 Seletividade a estireno na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, da Amostra R02S9A (●): carvão ativado; Amostra CON (▲) e COPK (■): carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C e com solução de permanganato de potássio, respectivamente.

176

Figura 90 Seletividade a estireno na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, da Amostra CON-C (▲): cobre suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C; Amostra CON-CM (■): cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C; Amostra CON-CMN (●): cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C e tratado com hidróxido de sódio.

177

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	Propriedades físicas e químicas dos carvões ativados.	70
Tabela 02	Composições das misturas de monômeros na fase orgânica empregadas na obtenção das resinas.	85
Tabela 03	Relação de amostras obtidas na síntese dos catalisadores.	91
Tabela 04	Distribuição granulométrica das Amostras R2, R02 e R4 com diferentes proporções de monômeros Sty/DVB (70/30, 15/85 e 78/22, respectivamente).	102
Tabela 05	Propriedades texturais das microesferas do copolímero estireno – divinilbenzeno R02, R4 e R2 com razões molares dos monômeros Sty/DVB 15/85, 78/22 e 70/30, respectivamente.	102
Tabela 06	Propriedades texturais dos copolímeros obtidos. Amostras R02S, R2S e R4S: obtidas com diferentes proporções molares de estireno (15%, 70% e 78%) e de divinilbenzeno (85%, 30% e 22%), respectivamente. A letra S identifica as amostras submetidas à sulfonação.	108
Tabela 07	Perdas de massa das resinas obtidas após os tratamentos térmicos. Amostras R02S, R2S e R4S: obtidas com diferentes proporções molares de estireno (15%, 70% e 78%) e de divinilbenzeno (85%, 30% e 22%), respectivamente. A letra S identifica as amostras submetidas à sulfonação.	111
Tabela 08	Propriedades texturais das resinas preparadas com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno (Amostra R02S), 78% de estireno e 22% de divinilbenzeno (Amostra R4S) e 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno (Amostra R2S), submetidas à sulfonação. As amostras com o número 9 foram posteriormente submetidas à calcinação a 250 °C e posterior carbonização a 900 °C.	114
Tabela 09	Capacidade de troca iônica (CTI) das resinas preparadas com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno (Amostra R02) e 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno (Amostra R2) e submetidas à sulfonação (Amostras R02S e R2S).	115
Tabela 10	Concentração de íons Cu ²⁺ adsorvido nas resinas preparadas com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno (Amostra R02C) e 70% de estireno	

	e 30% de divinilbenzeno (Amostra R2C) e submetidas à sulfonação (Amostras R02SC e R2SC).	115
Tabela 11	Propriedades texturais das resinas preparadas com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno (R02) e com 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno (R2), submetidas à sulfonação (S), calcinação a 250 °C e posterior carbonização a 900 °C. A letra C indica a presença de cobre nas amostras.	116
Tabela 12	Propriedades texturais dos materiais preparados com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno e com 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno, após sulfonação (R02S e R2S), calcinação a 250 °C, carbonização a 900 °C (R02S9 e R2S9) e ativação a 800 °C (R02S9A e R2S9A). A letra A indica o processo de ativação.	117
Tabela 13	Propriedades texturais das amostras preparadas com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno e sulfonada (R02S), calcinada a 250 °C e carbonizada a 900 °C (R02S9) e ativada a 800 °C por 2 h (R02S9A).	121
Tabela 14	Propriedades texturais das amostras de carvão ativado (R02S9A), oxidado com ácido nítrico sem cobre (CAN), com cobre adsorvido (CAN-C), oxidado com oxigênio em nitrogênio sem cobre (CON1) e com cobre adsorvido (CON1-C).	125
Tabela 15	Concentração de cobre nos catalisadores antes e após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono. Amostras CON2-C74 e CON2-C148: carvão oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, no qual se impregnou cobre usando solução 0,74 e 1,48 molL ⁻¹ , respectivamente. Os números entre parênteses indicam as temperaturas de reação.	127
Tabela 16	Propriedades texturais dos catalisadores antes e após a desidrogenação do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C. Amostras CON2-C74 e CON2-C148: carvão oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, nos quais se impregnou cobre usando soluções 0,74 e 1,48 mol.L ⁻¹ , respectivamente.	128
Tabela 17	Conversão de etilbenzeno após 360 min de reação sobre as Amostras CON2-C74, CON2-C148 e sobre o catalisador comercial na desidrogenação do etilbenzeno, em presença do dióxido de carbono, conduzida a 400, 500 e 600 °C. Amostras CON2-C74 e CON2-C148: cobre suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com solução 0,74 e 1,48 molL ⁻¹ de cobre,	

	respectivamente.	130
Tabela 18	Seletividade a estireno dos catalisadores, após 360 min da reação de desidrogenação ao etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono, conduzida a 400, 500 e 600 °C. Amostras CON2-C74 e CON2-C148: cobre suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com soluções de 0,74 e 1,48 molL ⁻¹ .	133
Tabela 19	Concentração de cobre e magnésio adsorvido no carvão ativado oxidado, antes e após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono. Amostras CON-C: cobre suportado em carvão ativado oxidado com mistura de oxigênio em nitrogênio; CON-CM: cobre e magnésio suportados em carvão ativado oxidado com mistura de oxigênio em nitrogênio e CON-CMN: cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com mistura de oxigênio em nitrogênio e tratado com hidróxido de sódio.	136
Tabela 20	Resultados de análise elementar de carbono e enxofre das amostras CON, COPK, CON-C, CON-CM e CON-CMN.	137
Tabela 21	Propriedades texturais dos catalisadores antes e após a desidrogenação do etilbenzeno. Amostra CON: carvão ativado oxidado com mistura de oxigênio em nitrogênio a 600°C; Amostra CON-CM: catalisador de cobre e magnésio suportados em carvão ativado oxidado com mistura de oxigênio e nitrogênio a 600°C; Amostra CON-CMN: catalisador preparado de modo similar, com posterior tratamento com solução de hidróxido de sódio.	140
Tabela 22	Conversão de etilbenzeno e seletividade a estireno dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 500 °C e área superficial específica dos catalisadores. Amostras CON-CM e CON-CMN: carvão ativado produzido a partir do copolímero com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, sulfonado, calcinado, carbonizado e ativado, seguido de oxidação com uma mistura de oxigênio em nitrogênio, com cobre e magnésio (CON-CM) ou contendo cobre e magnésio e tratado com solução de hidróxido de sódio (CON-CMN). A Amostra COPK foi obtida pela oxidação do carvão ativado com solução de permanganato de potássio.	153
Tabela 23	Características das resinas obtidas em função dos métodos de preparação.	160
Tabela 24	Propriedades texturais das amostras preparadas com 15% de estireno e	

85% de divinilbenzeno (R02), sulfonada (R02S), calcinada a 250 °C (R02S25), carbonizada a 900 °C (R02S9) e ativação a 800 °C por 4 h (R02S9A4).

164

Tabela 25

Conversão de etilbenzeno e seletividade a estireno dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 500 °C e área superficial específica dos catalisadores. Amostras: carvão ativado produzido a partir do copolímero com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, sulfonado, calcinado a 250 °C, carbonizado a 900 °C e ativado a 800 °C por 2 h (R02S9A), seguido de oxidação com uma mistura de oxigênio em nitrogênio a 600 °C por 2h (CON), adsorvido com cobre a partir de uma solução de cobre 0,2 mol.L⁻¹ (CON-C); ou com cobre e magnésio adsorvidos (CON-CM) ou com cobre e magnésio e tratado com solução de hidróxido de sódio (CON-CMN). A Amostra COPK foi obtida pela oxidação da R02S9A com solução de permanganato de potássio.

174

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectroscopia de absorção atômica.
CA-HNO ₃	Carvão ativado oxidado com ácido nítrico.
DCE	Desidrogenação catalítica de etilbenzeno.
DOE	Desidrogenação oxidativa do etilbenzeno.
DRIFT	Espectroscopia no infravermelho com refletância difusa e transformada de Fourier.
DSC	Calorimetria diferencial de varredura.
DTA	Termogravimetria diferencial.
DVB	Divinilbenzeno.
FTIR	Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier.
PAN	Polianilina.
PANi	Poliacrilonitrila.
PET	Polietilenotereftalato.
PPANi	Poliacrilonitrila pirolisada.
PVC	Policloreto de vinila.
Sty	Estireno.
TG	Termogravimetria.
TG\DTA	Análise termogravimétrica acoplado com análise térmica diferencial.
TPD	Decomposição termoprogramada.
TPR	Redução termoprogramada.
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X.

LISTA DE AMOSTRAS

CAN	R02S9A com as duas primeiras oxidações com ácido nítrico 5 mol.L ⁻¹ , 3,5 h e a terceira com 100 mL de solução de ácido nítrico 7,5 mol.L ⁻¹ , 3,5 h, sob refluxo.
CAN-C	CAN disperso em 12,5 mL de uma solução de íons Cu ²⁺ (1,5 mol L ⁻¹), secado e aquecido a 250 °C.
CON	R02S calcinado a 250 °C, carbonizado a 900 °C, ativado a 800 °C, aquecido a 600 °C com O ₂ (5%)/N ₂ .
CON1	R02S calcinado a 250°C, carbonizado a 900 °C, ativado a 800 °C, oxidado a 800°C com O ₂ (5%)/N ₂ por 2 h.
CON1-C	CON1 disperso em 4,5 mL de uma solução de íons Cu ²⁺ (1,5 mol L ⁻¹), secado e aquecido a 250 °C.
CON2	R02S calcinado a 250°C, carbonizado a 900 °C, ativado a 800 °C, quatro oxidações a 600, 700, 800 °C (5%O ₂ /N ₂) e a 800 °C (10%O ₂ /N ₂).
CON2-C148	CON2 disperso em 19,0 mL de uma solução de íons Cu ²⁺ (1,48 mol L ⁻¹) por 3h, secado a 110 °C.
CON2-C74	CON2 disperso em 19,0 mL de uma solução de íons Cu ²⁺ (0,74 mol L ⁻¹) por 3h e secado a 110 °C.
CON-C	CON disperso em 20,0 mL de solução de íons Cu ²⁺ (0,20 mol L ⁻¹) por 24h, secada a 110 °C.
CON-CM	Amostra CON com Cu ²⁺ e Mg ²⁺ adsorvidos.
CON-CMN	CON com Cu ²⁺ e Mg ²⁺ , lavado com hidróxido de sódio.
COPK	R02S calcinado a 250°C, carbonizado a 900 °C, ativado a 800 °C, oxidado com solução de 0,5 mol.L ⁻¹ de permanganato de potássio.
COPK	R02S com Cu ²⁺ adsorvido, aquecido a 250 °C, carbonizado a 900 °C, ativado a 800 °C por 2h.
R02	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (15/85) aprox. = 0,2.
R02C25	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (15/85) aprox. = 0,2, Cu ²⁺ adsorvido, aquecido a 250 °C.
R02S	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (15/85) aprox. = 0,2, sulfonado.
R02S9	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (15/85) aprox. = 0,2, sulfonado, calcinado a 250 °C por 2 h, carbonizado a 900 °C.
R02S9A	R02S calcinado a 250°C, carbonizado a 900 °C, ativado a 800 °C, 2h.
R02S9A4	R02S calcinado a 250 °C, carbonizado a 900 °C, ativado a 800 °C por 4h.

R02SC	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (15/85) aprox. = 0,2, sulfonado, com Cu^{2+} adsorvido.
R02SC9	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (15/85) aprox. = 0,2, sulfonado, com Cu^{2+} adsorvido, aquecido a 250 °C, carbonizado a 900 °C.
R2	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (70/30) aprox. = 2.
R2C25	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (70/30) aprox. = 2, sulfonado, Cu^{2+} adsorvido, aquecido a 250 °C.
R2C9	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (70/30) aprox. = 2, sulfonado, Cu^{2+} adsorvido, aquecido a 250 °C, carbonizado a 900 °C.
R2S	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (70/30) aprox. = 2, sulfonado.
R2S9A	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (70/30) aprox. = 2, sulfonado, Cu^{2+} adsorvido, aquecido a 250 °C, carbonizado a 900 °C, ativado a 800 °C.
R2SC	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (70/30) aprox. = 2, sulfonado, Cu^{2+} adsorvido.
R4	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (78/22) aprox. = 4, sulfonado..
R4C25	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (78/22) aprox. = 4, com Cu^{2+} adsorvido, aquecido a 250 °C.
R4S	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (78/22) aprox. = 4, sulfonado.
R4S9	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (78/22) aprox. = 4, com Cu^{2+} adsorvido, aquecido a 250 °C, carbonizado a 900 °C.
R4SC	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (78/22) aprox. = 4, sulfonado, com Cu^{2+} adsorvido.

SUMÁRIO

RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	30
1.1 Objetivos.....	32
1.1.1 Gerais.....	32
1.1.2 Específicos.....	33
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	34
2.1 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DE RESINA DE TROCA IÔNICA.....	34
2.2 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO CARVÃO ATIVADO.....	35
2.3 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	37
2.3.1 Síntese de copolímero de estireno e divinilbenzeno com diferentes texturas.....	39
2.3.2 Carbonização de polímeros.....	44
2.3.3 Ativação de materiais carbonáceos.....	55
2.3.4 Funcionalização de carvão ativado e adsorção do cobre.....	59
2.4 IMPLICAÇÕES DO USO DO CARVÃO ATIVADO POLIMÉRICO UTILIZADOS COMO SUPORTE CATALÍTICO.....	65
2.5 COMPARAÇÃO ENTRE CARVÃO ATIVADO VEGETAL E CARVÃO ATIVADO POLIMÉRICO.....	69

2.6 MÉTODOS INDUSTRIAIS DE OBTENÇÃO DO ESTIRENO.....	71
2.6.1 Desidrogenação catalítica do etilbenzeno para produção do estireno.....	72
2.6.1.1 Desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor de água.....	72
2.6.1.2 Desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de oxigênio.....	74
2.6.1.3 Desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono.....	76
3 PARTE EXPERIMENTAL	79
3.1 PROCEDÊNCIA DOS MATERIAIS UTILIZADOS.....	79
3.2 EQUIPAMENTOS.....	80
3.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	80
3.3.1 Síntese do copolímero estireno – divinilbenzeno.....	81
3.3.1.1 Preparação da fase aquosa.....	82
3.3.1.2 Preparo das fases orgânicas.....	83
3.3.1.2.1 Copolímero estireno – divinilbenzeno com razão molar 78/22 (Amostra R4).....	83
3.3.1.2.2 Copolímero estireno – divinilbenzeno com razão molar 70/30 (Amostra R2).....	84
3.3.1.2.3 Copolímero estireno – divinilbenzeno com razão molar 15/85 (Amostra R02).....	84
3.3.1.3 Polimerização dos monômeros.....	85
3.3.1.4 Purificação dos copolímeros obtidos.....	85
3.3.2 Sulfonação dos copolímeros estireno – Divenilbenzeno.....	86
3.3.3 Adsorção de íons Cu²⁺	86
3.3.3.1 Determinação da capacidade de troca iônica do copolímero estireno – divinilbenzeno sulfonado.....	86
3.3.3.2 Adsorção do metal na resina.....	87
3.3.4 Calcinação e carbonização dos copolímeros	88

3.3.5 Ativação das amostras carbonizadas.....	88
3.3.6 Funcionalização do carvão ativado polimérico sem metal adsorvido.....	89
3.3.6.1 Oxidação do carvão ativado polimérico com ácido nítrico.....	89
3.3.6.2 Oxidação com mistura de oxigênio e nitrogênio gasoso (O ₂ /N ₂).....	89
3.3.6.3 Oxidação do carvão ativado polimérico com solução de permanganato de potássio	90
3.3.7 Adsorção de íons cobre nas amostras de carvão ativado polimérico <i>funcionalizado</i>	90
3.3.8 Relação das amostras obtidas.....	91
3.3.9 Adsorção de íons cobre e magnésio nas amostras de carvão ativado polimérico <i>funcionalizado</i>	92
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	92
3.4.1 Análise química dos metais nos catalisadores	92
3.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	93
3.4.3 Caracterização morfológica das amostras obtidas.....	93
3.4.4 Determinação da acidez pela titulação de Boehm.....	93
3.4.5 Determinação da porosidade e área superficial específica.....	94
3.4.6 Difração de raios X.....	95
3.4.7 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise por energia dispersiva de raio-x.....	95
3.4.8 Termogravimetria e análise térmica diferencial.....	96
3.4.9 Decomposição termoprogramada.....	96
3.4.10 Análise dos teores de enxofre e carbono.....	96
3.4.11. Avaliação dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno com de dióxido de carbono.....	97

4 RESULTADOS.....	100
4.1 CARACTERISTICAS DAS AMOSTRAS DO COPOLÍMERO ESTIRENO – DIVINILBENZENO (Sty-DVB).....	100
4.2 CARACTERISTICAS DAS AMOSTRAS DOS COPOLÍMEROS STY-DVB SULFONADOS.....	104
4.3 TERMOGRAVIMETRIA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) DO COPOLÍMERO R02, R02S e R02S25.....	108
4.4 CARACTERISTICAS DAS AMOSTRAS CALCINADAS E CARBONIZADAS.....	111
4.5 CARACTERISTICAS DAS RESINAS STY-DVB CONTENDO COBRE.....	114
4.5.1 Determinação da Capacidade de Troca Iônica nas resinas Sty-DVB.....	114
4.5.2 Adsorção de cobre no copolímero Sty-DVB	115
4.6 CALCINAÇÃO E CARBONIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS SULFONADOS CONTENDO COBRE.....	115
4.7 CARACTERISTICAS DAS MICROESFERAS DE COPOLÍMERO STY-DVB ATIVADAS.....	117
4.8 FUNCIONALIZAÇÃO E ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE NO CARVÃO ATIVADO POLIMÉRICO.....	120
4.9 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CARVÕES ATIVOS OXIDADOS CONTENDO COBRE NA DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO EM PRESENÇA DE DIÓXIDO DE CARBONO.....	125
4.9.1 Adsorção de íons cobre e magnésio no carvão ativado polimérico oxidado	136
4.9.1.1 Avaliação dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno.....	152
5.0 DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	159
6.0 CONCLUSÕES.....	179
7 PERSPECTIVAS.....	181
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	182

1.0 INTRODUÇÃO

Pelo fato das resinas de troca iônica funcionalizadas apresentarem propriedades específicas, tais como alta capacidade de adsorção de íons, alta seletividade, elevada resistência mecânica e tenacidade, adequadas a diversas aplicações, o interesse por esses polímeros têm crescido significativamente, nos últimos anos (RIVAS *et al.*, 1996). Estas aplicações incluem o tratamento de águas industriais (DUJARDIN *et al.*, 2000) e a solução de problemas em química ambiental, como por exemplo o uso de concentradores poliméricos de metais pesados (cádmio, chumbo e zinco), na forma solúvel e em baixas concentrações ambientais (WU e LAU, 1996), a separação de íons metálicos (DEV *et al.*, 1999; SHAH e DEVI, 1997), a pré-concentração de íons metálicos (SHAH e DEVI, 1997; TEWARI e SINGH, 2000) e a preparação de catalisadores suportados em polímeros (MIFUNE *et al.*, 2001; PALAZZI *et al.*, 2000). O desempenho destas resinas depende do grupo funcional, do pH do meio onde se realiza a troca iônica, do solvente, da concentração dos íons em solução, da estrutura porosa da resina, do grau de reticulação, das propriedades de inchamento do polímero e dos métodos de síntese desses materiais (BIÇAK *et al.*, 1996; GUTSANU *et al.*, 1996).

Os metais suportados em resinas de troca iônica apresentam-se como catalisadores alternativos promissores, em relação aos compostos análogos de baixa massa molar (FORD, 1986). Entre as vantagens apresentadas por esses sistemas, podem ser citadas: (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 suportes de baixa massa molar e (v) maior seletividade com a redução das reações laterais.

Entretanto, a utilização de polímeros orgânicos como suporte de catalisadores tem uso limitado, pelo seu custo elevado e a sua baixa estabilidade térmica, quando comparado aos suportes inorgânicos. A melhoria da estabilidade térmica desse material pode ser obtida pela adsorção de íons metálicos por resinas poliméricas de

troca iônica, seguida de carbonização, ou carbonização com posterior adsorção de metais, para a produção de catalisadores com sítios catalíticos regularmente distribuídos. Além disso, a possibilidade de reutilização de um catalisador suportado em polímero é um fator econômico decisivo para a solução do problema do alto custo inicial (GARROU, 1986).

Entre esses polímeros, as resinas de estireno e divinilbenzeno são particularmente atrativas, uma vez que podem ser sintetizadas com uma grande variedade de grupos funcionais e com fácil controle de porosidade, área superficial específica e tamanho médio de partículas na forma esférica. Esse copolímero, quando sulfonado, apresenta alta capacidade de troca iônica, elevada seletividade e facilidade de ser preparado como resina macroporosa e como gel. Além disso, esse material possui estabilidade química e térmica (120 °C), fácil funcionalização, alta resistência mecânica, alta resistência ao choque osmótico e utilização em ampla faixa de pH (PEREIRA, 1985; SIQUEIRA, 1989).

Estas resinas tornam-se mais estáveis termicamente, pelo processo de carbonização, contornando o problema da baixa estabilidade térmica dos polímeros orgânicos. A carbonização do polímero é alcançada pelo seu aquecimento em condições controladas, que influencia diretamente nas suas propriedades texturais (FIGUEIREDO, 1989). A ativação é a etapa final da preparação desse catalisador e consiste num tratamento térmico em temperaturas elevadas, sob fluxo de dióxido de carbono ou vapor de água ou por oxidação química para eliminar substâncias voláteis existentes nos poros; essas operações podem ser realizadas *in situ* no reator catalítico.

A carbonização da resina de troca iônica de estireno-divinilbenzeno sulfonada surge como a melhor solução para superar o problema de baixa estabilidade térmica dos suportes catalíticos poliméricos. O produto carbonizado (carvão ativado – CA) apresenta maior estabilidade térmica em relação a outros polímeros precursores, pois apresenta reduzida despolimerização paralela e maior rendimento do produto final (KOCIRÍK *et al.*, 2001).

Outro fator que deve ser considerado para explicar a atividade catalítica do CA é a presença de heteroátomos ligados à sua superfície, influenciando nas suas propriedades, devido às diferentes eletronegatividades que os grupos funcionais proporcionam ao material. Pelas inúmeras aplicações do carvão ativado e diferentes matérias-primas para se obtê-lo, percebe-se a importância da completa

caracterização deste material para a explicação das suas propriedades adsorptivas e como precursor catalítico.

Em muitas reações tem-se usado o CA como suporte catalítico, entre elas a desidrogenação do etilbenzeno (HU *et al.*, 1999; NORIYUKI *et al.*, 2001; LI *et al.*, 2003; GRUNEWALD e DRAGO, 1990; PEREIRA *et al.*, 2004; GUERRERO-RUIZ, 1994; PEREIRA *et al.*, 2004; SAKURAI *et al.*, 2000; SUGINO *et al.*, 1995). Essa reação, em presença de vapor de água, é uma das principais rotas de produção industrial de estireno. Entretanto, ela possui várias desvantagens, tais como limitações termodinâmicas, necessidade de alta razão vapor/hidrocarboneto e elevada endotermicidade da reação, que contribui para o aumento do custo energético (CAVANI e TRIFIRÒ, 1995). Além disso, o catalisador comercial, baseado em hematita e óxidos de potássio, cromo e cério, desativa rapidamente devido à perda de potássio (LEE, 1963; MIMURA e SAITO, 2000) e é prejudicial à saúde e ao meio ambiente. Dessa forma, há o interesse em se desenvolver processos alternativos. Uma opção atrativa é o uso de dióxido de carbono como diluente no lugar de vapor de água, que apresenta as seguintes vantagens: reduz a energia do processo (de $6,3 \times 10^6$ para $2,6 \times 10^6$ kJ/1000 kg de estireno (MIMURA *et al.*, 1998); o custo de produção de estireno é reduzido devido à alta seletividade; o hidrogênio produzido é removido como água pela reação reversa de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água e o dióxido de carbono remove o depósito de coque (MAMEDOV e CORBERAN, 1995).

Considerando esses aspectos, o objetivo deste trabalho é desenvolver catalisadores alternativos baseados em uma resina de troca iônica, que sejam economicamente viáveis e não tóxicos, para emprego na desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono, visando à produção de estireno.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1 Gerais

Desenvolver catalisadores alternativos, destinados à desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono, para a produção de estireno, que tenham reduzida toxidez e mais ativos e seletivos que os catalisadores comerciais.

1.1.2 Específicos

- Investigar a influência da textura do polímero precursor nas propriedades físicas e químicas dos materiais carbonizados.
- Investigar a influência da presença do cobre e magnésio nas propriedades texturais e catalíticas dos materiais carbonizados produzidos.
- Investigar a influência da carbonização nas propriedades texturais e catalíticas dos materiais carbonizados produzidos.
- Avaliar o uso de materiais poliméricos carbonizados como catalisadores e/ou suportes catalíticos, destinados à desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono, para a produção de estireno.

2 REVISÃO DA LITERATURA

O carvão ativado polimérico (CAP) é caracterizado pelo seu alto grau de pureza, elevada estabilidade térmica sob atmosfera inerte, elevada condutividade elétrica, dureza e alta resistência à corrosão. Estas propriedades tornam esses materiais úteis como adsorventes e catalisadores. Dessa forma, muitos métodos de preparação têm sido propostos para obter carvões ativados poliméricos com essas propriedades, além de outras propriedades requeridas para o emprego de CAP como suporte e como catalisadores.

2.1 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DA RESINA DE TROCA IÔNICA

As propriedades físicas e químicas das resinas de troca iônica são úteis para diversas aplicações industriais (DUJARDIN *et al.*, 2000; WU e LAU, 1996; DEV *et al.*, 1999; SHAH e DEVI, 1997; TEWARI e SINGH, 2000), principalmente para a preparação de catalisadores suportados em materiais carbonizados (MIFUNE *et al.*, 2001; PALAZZI *et al.*, 2000). Dependendo do método de síntese destes polímeros e das características desejáveis para o material final, pode-se modificar sua natureza química e sua estrutura porosa para atender aos requisitos de um suporte catalítico para diversas reações químicas (BIÇAK *et al.*, 1996; GUTSANU *et al.*, 1996).

Muitas reações de esterificação, hidrólise ácida e alquilação podem ser catalisadas por resinas de troca iônica (LIETO *et al.*, 1983). Extrapolando esta aplicação para outras reações de catálise heterogênea, estima-se que os catalisadores suportados em polímeros apresentam-se como alternativas tecnológicas, em relação aos compostos análogos de baixa massa molar, na aplicação em diversos processos da indústria petroquímica, farmacêutica e química fina. Entre as vantagens dos catalisadores suportados em polímeros podem ser citadas: (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) maior seletividade e conseqüente redução das reações laterais (FORD, 1986).

2.2 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO CARVÃO ATIVADO

Entre os materiais porosos, aquele mais importante é o carvão ativado, ou substâncias em que o principal componente é o carvão (60 a 95% de carbono) e que são caracterizados por apresentar de 200 a muitos milhares de unidades de área superficial específica. Como adsorvente, o carvão ativado obtido de matérias sintéticas apresenta elevada estabilidade térmica, inércia química e porosidade e superfície química regulares (SEREDYCH *et al.*, 2003). O carvão ativado, preparado a partir de materiais naturais, possui teor mais alto de cinzas em comparação com o carvão preparado a partir de polímeros sintéticos, que possuem menor quantidade de cinzas e maior resistência mecânica à compressão e à abrasão. Qualquer que seja a sua origem, as propriedades adsorptivas do carvão são afetadas pela estrutura química da superfície. Essa é a propriedade mais importante para a maioria das aplicações práticas do carvão ativo como adsorvente poroso (BLAZSÓ, 1997; MORELLI, 1990).

A presença de microporos no adsorvente altera consideravelmente as suas propriedades adsorptivas. Como os microporos geram um aumento da área superficial de contato entre o adsorvente e o adsorvato, a capacidade de adsorção é consideravelmente maior que aquela dos mesoporos (SMITH *et al.*, 1993). Os microporos determinam a variação da energia liberada na adsorção pelos adsorventes (SMITH *et al.*, 1995; WILKEN E SCHULTEN, 1996). Um plano de microporos de iguais dimensões não possui a mesma energia nas diferentes regiões do adsorvato, pois esse pode possuir grupos funcionais diferenciados. Esta variação de energia é incrementada no caso dos adsorventes possuírem microporos de diferentes dimensões.

A porosidade do carvão ativado, derivado do carvão que foi parcialmente gaseificado com vapor ou dióxido de carbono, é constituída pelas imperfeições de pequeno tamanho nas seções lamelares da grafite, que são dobras e têm muitos defeitos estruturais. Juntas, essas dobras criam uma rede tridimensional cujos

espaços constituem a porosidade do carvão, como mostrado na Figura 01. Além disso, variações no tamanho, forma, deformação e grau de reticulação das lamelas causam diferenças na porosidade e nas propriedades físicas no carvão ativado (RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 1998).

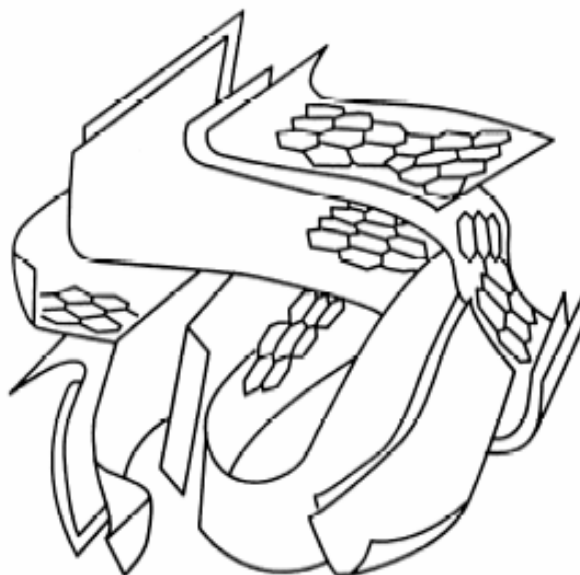


Figura 01. Representação esquemática da estrutura do carvão ativado (RODRIGUES-REINOSO *et al.*, 1998).

Os microporos dão elevada contribuição para o valor da área superficial específica do carvão ativado e para a sua capacidade de adsorver moléculas de pequena dimensão, como gases e solventes. Por outro lado, os mesoporos são importantes na adsorção de moléculas volumosas e, juntamente com os macroporos, são responsáveis pelo transporte de partículas para os microporos internos. Muitos metais ativos podem ser dispersos no interior destes pequenos poros para catalisar diversas reações químicas, proporcionando conversões superiores e conferindo seletividade e durabilidade ao material, sob certas condições (GAVRILLIDIS *et al.*, 1993).

A estrutura porosa dos carvões pode, também, ser alterada pela introdução de metais de transição, que têm sido reconhecidos como catalisadores no processo de gaseificação, para produzir carvão ativado ou fibra de carvão ativado com propriedades texturais modificadas. Alguns experimentos mostraram que um metal pode agir cataliticamente de forma distinta, de acordo com a sua forma alotrópica e sua natureza química. Por exemplo, ZHICHANG *et al.* (2000) apresentaram um

trabalho em que a forma alotrópica do ferro foi variada, na preparação de carvão ativado esférico mesoporoso, a partir de carvão vegetal. Eles observaram que o ferroceno adicionado ao carvão vegetal foi oxidado à hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), durante o processo de carbonização; uma grande quantidade de ferro ($\alpha\text{-Fe}$) foi formada a 900 °C, que diminuiu a 1200 °C. Acima desta temperatura, houve a retração do tamanho da partícula e sua aglomeração. Após a ativação, observou-se a formação da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), em detrimento do ferro ($\alpha\text{-Fe}$), que foi estabilizada no carvão ativado mesoporoso. Esse experimento mostrou que é possível inserir uma forma catalítica específica, no interior dos poros do suporte de carvão ativado, através de um tratamento térmico controlado do seu precursor carbonáceo contendo o metal ativo.

As características superficiais do carvão ativado também são determinadas pelo tipo, quantidade e forma de incorporação de heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, enxofre, cloro e outros átomos ligados com o carbono. O carvão ativado sintético apresenta uma fraca propriedade de adsorção específica, porém uma estrutura porosa bem desenvolvida, formada em maior proporção por micro e mesoporos de vários diâmetros e elevada área superficial específica, que contribui para sua maior capacidade adsorptiva (SEREDYCH *et al.*, 2003).

2.3 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

A distribuição homogênea dos íons metálicos em microesferas de resinas poliméricas é proporcionada pela sua funcionalização, conferindo-lhes propriedades de troca iônica. A carbonização dessas resinas com metais adsorvidos pode levar à produção de sólidos com sítios catalíticos regularmente distribuídos. Por outro lado, a carbonização dos polímeros funcionalizados, isentos de metais adsorvidos, proporciona alterações nas suas propriedades texturais, tornando-os aptos a serem utilizados como suportes catalíticos com elevada porosidade e área superficial específica e alta estabilidade térmica (LI *et al.*, 2002; IKENAGA *et al.*, 2000; DANDEKAR *et al.*, 1999; PEREIRA *et al.*, 2004; FIGUEIREDO *et al.*, 1999; NASSER e HENDAWY, 2003 e SAKURAI *et al.*, 1999). A Figura 02 apresenta um fluxograma resumido das principais etapas de preparação do catalisador de carvão ativado com metal, a partir de polímero funcionalizado, baseado na literatura (RABELO e COU -

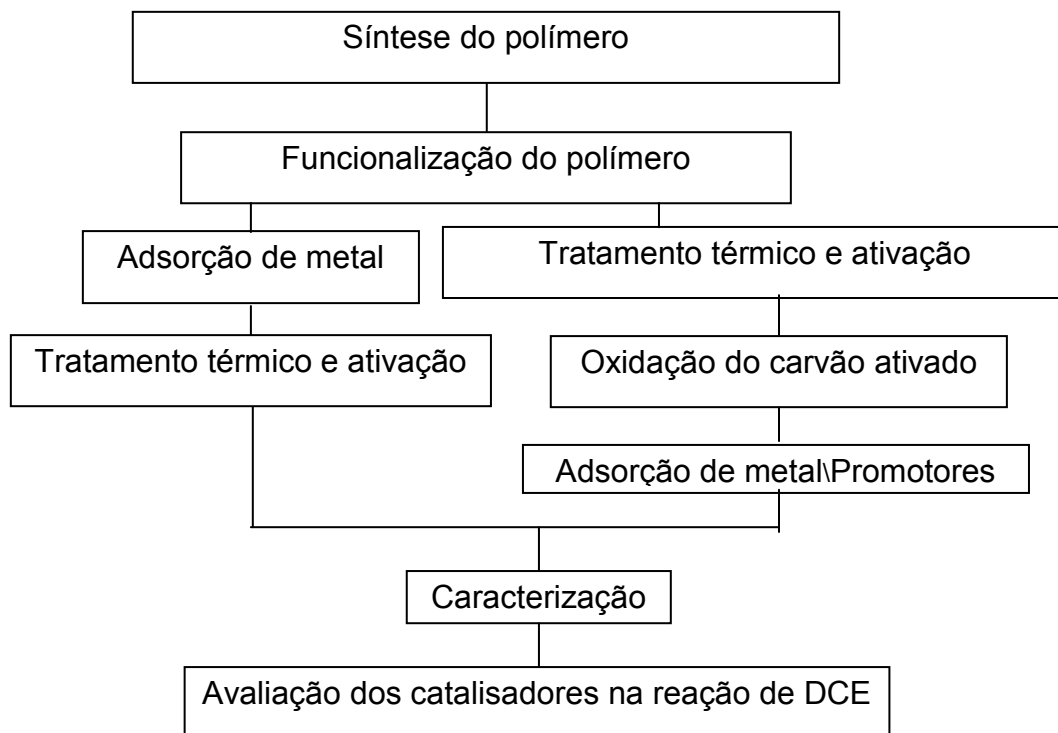


Figura 02. Fluxograma resumido das etapas de preparação do catalisador de carvão ativado com metal.

TINHO, 1994; OLIVEIRA *et al.*, 2004; YENISOY-KARAKAS *et al.*, 2004; KOCIRÍK *et al.*, 2005; BLAZSÓ, 1997; PUENTE *et al.*, 1997). O copolímero de estireno-divinilbenzeno pode ser preparado por polimerização em suspensão e funcionalizado pelo processo de sulfonação. A sulfonação amplia a capacidade de adsorção do copolímero, reduz a sua hidrofobicidade e possibilita uma menor perda de massa desse material durante a etapa de pirólise. Como o metal adsorvido no copolímero catalisa reações de despolimerização, reduzindo significativamente a massa final do carvão obtido, a possibilidade da incorporação do metal após a carbonização e ativação do copolímero tem sido amplamente estudada (SEREDYCH *et al.*, 2003; BRATEK *et al.*, 2002; KOCIRIK *et al.*, 2000). Apesar do carvão ativado apresentar propriedades adsorventes, devido à sua elevada área superficial específica e aos grupos funcionais superficiais de natureza anfotérica, os meios de oxidar sua superfície de forma controlada e pouco agressiva continuam sendo investigados (AKSOYLU *et al.*, 2001). Com isso, pode-se obter grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão que aumentem o poder de adsorção do carvão ativado e, ao mesmo tempo, proporcionem atividade catalítica intrínseca e seletiva na reação de DCE.

2.3.1 Síntese de copolímero de estireno e divinilbenzeno com diferentes texturas

A síntese do copolímero de estireno (Sty) e divinilbenzeno (DVB) se inicia com a reação de polimerização em suspensão, que ocorre com a formação de precipitados esféricos no interior de gotas, chamadas núcleos. Estas gotas se formam devido à diferença do parâmetro de solubilidade entre o copolímero e o líquido. As microesferas crescem no interior da gota, também chamadas de microgéis e as microesferas se aglomeram entre si resultando numa rede primária. Finalmente, as gotas se abrem dando continuidade à polimerização e às ligações cruzadas entre as redes primárias, gerando poros nas redes posteriores (Figura 03). Quando o agente porogênico é removido, são gerados vazios entre aglomerados de microesferas que consistem os macroporos. Por outro lado, os espaços entre as cadeias e as ligações cruzadas formam os microporos do copolímero (RABELO e COUTINHO, 1994).

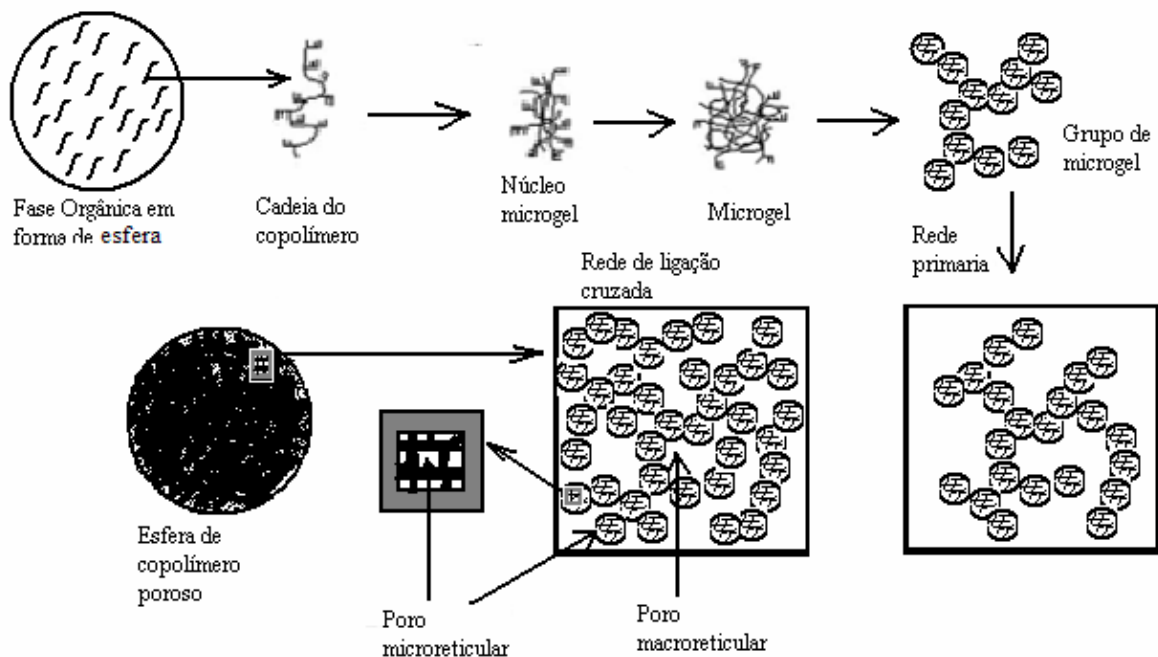


Figura 03. Mecanismo de formação da estrutura de poro durante a copolimerização em suspensão do copolímero de estireno-divinilbenzeno (AHMED *et al.*, 2004).

O estireno copolimerizado com pequena quantidade de DVB, e uma baixa razão de diluição de monômeros, resulta em um copolímero do tipo gel, que é caracterizado pela reduzida porosidade. Na estrutura gel o tamanho do poro depende apenas da proporção de DVB, que determina o espaço entre as cadeias

poliméricas (SEDEREL, 1973). Portanto, as resinas do tipo gel são completamente ineficientes como permutadores de íons ou como catalisadores em meio apolar. Se a resina gel for seca, a matriz polimérica colapsa e a rede polimérica será fechada pelas forças intermoleculares atuantes. Nesta condição, a menos que um reagente ou solvente capaz de expandir a matriz seja adicionado, o colapso da partícula esférica do tipo gel não permitirá que o material exiba atividade catalítica considerável porque somente os sítios nas superfícies das pérolas são acessíveis aos reagentes. Os copolímeros macroporosos, em contraste, apresentam uma significativa porosidade não gelatinosa comparada com a resina do tipo gel. A porosidade permanente é ocasionada por canais entre aglomerados de reduzidas partículas géis esféricas (RABELO, 1994). A estrutura macroporosa é formada pela reduzida razão de diluentes na formulação. Entretanto, as propriedades físicas e as características morfológicas das pérolas do polímero dependem, também, da distribuição dos grupos ácidos sulfônicos na matriz polimérica e as características dos reagentes e produtos são importantes fatores na determinação da performance catalítica.

As resinas macroporosas são estruturas heterogêneas que possuem uma fase porosa consistindo de espaços vazios, com dimensões maiores que as existentes entre as cadeias poliméricas. As resinas macroporosas têm aspecto óptico de pérolas e são heterogêneas e opacas. A classificação de tamanho dos seus poros é semelhante àquela usada no estudo de catalisadores: microporos (diâmetro < 2 nm), mesoporos (diâmetro 2 – 50 nm) e macroporos (diâmetro > 50 nm). As resinas do tipo gel não apresentam porosidade quando secas, de modo que os íons a serem trocados se difundem através do inchamento da estrutura gel. As resinas macroporosas apresentam um maior tempo de vida útil, geralmente são mais seletivas que as do tipo gel, permitem a penetração de um número maior de moléculas e de maiores tamanhos, oferecem maior estabilidade em relação à oxidação, podem ser empregadas como catalisadores de reações e apresentam poros estáveis, não colapsáveis (COUTINHO *et al.*, 1990).

A matriz polimérica das resinas de troca iônica pode ser sintetizada por poliadição ou por policondensação. Na poliadição, utilizam-se monômeros vinílicos que podem ser polimerizados por várias técnicas: em massa, em solução, em emulsão e em suspensão. A polimerização em suspensão é a técnica mais utilizada pelo fato de permitir a obtenção de partículas com a forma esférica e dimensões entre 0,01 a 10

mm, controladas pela variação da velocidade de agitação do meio reacional no início da polimerização. Neste caso, os monômeros são dispersos por agitação mecânica em uma fase líquida, geralmente água, na qual monômeros e polímeros são insolúveis. Para evitar a coalescência das gotas dos monômeros, a agitação é mantida constante durante todo o processo de polimerização e agentes estabilizadores de suspensão como gelatina, álcool polivinílico e derivados de celulose são adicionados à fase dispersante. Podem, também, ser adicionados sais inorgânicos insolúveis, como agentes estabilizadores de suspensão, ou sais inorgânicos solúveis que produzem um efeito de *salting-out*, ou seja, diminuem a solubilidade da fase dispersa constituída por solvente, iniciador de polimerização e monômeros (LUZ, 1991; KUNIN, 1982). Na polimerização em suspensão, cada gota funciona como um sistema isolado de polimerização em massa, com excelente controle de transferência de calor. Através desse método, é possível obter resinas com estruturas heterogêneas e com tamanhos de poros variados, empregando-se bons e maus solventes (COUTINHO *et al.*, 1992).

As resinas de troca iônica podem ser sintetizadas 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 catiônicas e os grupos $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$ e $-\text{NR}_3^+$ em resinas aniônicas (SILVA, 2001).

Ao se obter resinas catiônicas sulfonadas, a partir da reação de polimerização de monômeros de estireno (Sty) e divinilbenzeno (DVB) e sua posterior sulfonação (Figura 04), na forma de partículas esféricas, um importante passo foi dado na aplicação dessa resina para fins industriais. Esses materiais apresentam o dobro da capacidade de troca das resinas catiônicas fenólicas e o triplo das zeólitas (PEREIRA, 1985; SIQUEIRA, 1989). Esse copolímero, quando sulfonado, apresenta muitas características desejáveis a um suporte catalítico, tais como alta capacidade de troca iônica e seletividade, 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

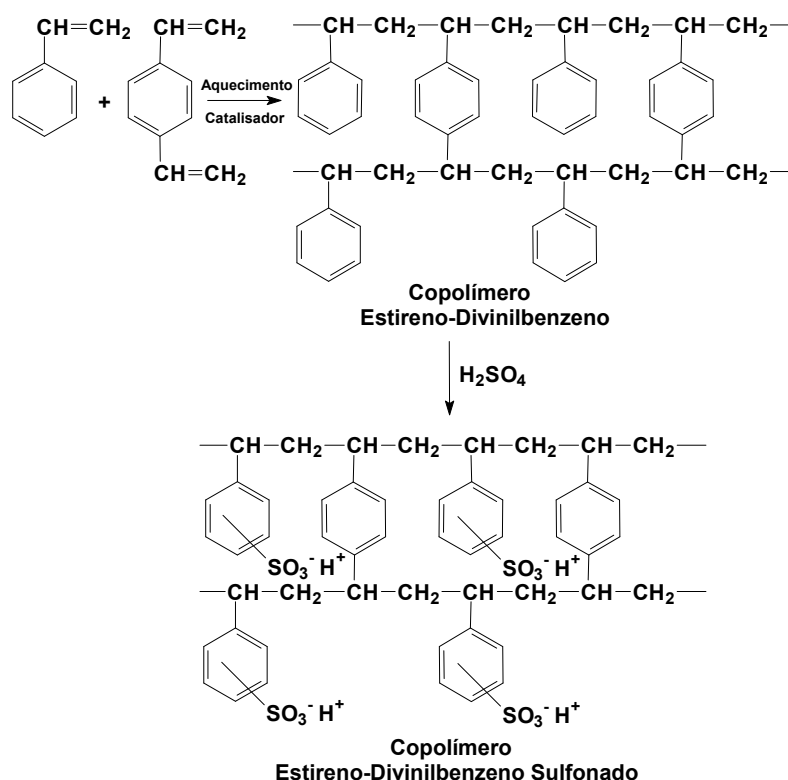


Figura 04. Síntese do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado (HALAND, 1994).

faixa de pH. Esses copolímeros reticulados podem ser preparados com diferentes porosidades para produzir uma resina de troca iônica seletiva, pela introdução de diversos grupos funcionais, tais como alquila, benzoíla, acetila e derivados sulfônicos (LÉÓN-GONZALEZ e PÉRES-ARRIBAS, 1994). Uma baixa diluição e um baixo teor de DVB levam à obtenção de um copolímero microporoso ou do tipo gel. Um diluente com afinidade termodinâmica pelo copolímero estireno-divinilbenzeno determina a estrutura do poro. Outro aspecto a ser observado é a introdução de grupos funcionais do tipo sulfônico no interior da matriz do Sty-DVB, alterando sua morfologia (FITE *et al.*, 1994; MCCASTER *et al.*, 1972; AKIYAMA *et al.*, 1978; WHEATON e MC-MAHON, 1964; OKAY *et al.*, 1986). O grupo sulfônico pode ser introduzido na matriz por modificação química com diferentes agentes sulfonantes, tais como ácido sulfúrico, trióxido de enxofre e ácido clorosulfônico (RABIA *et al.*, 1996; WHEATON e MC-MAHON, 1964; OKAY *et al.*, 1986). Porém, durante a reação de sulfonação, pode ocorrer uma completa destruição da estrutura morfológica do copolímero devido à ação do agente sulfonante e das condições de reação.

A resina de troca iônica que possui um grande volume de poro é mais eficientemente sulfonada, com o conseqüente incremento da sua capacidade de troca iônica. Esse fato pode ser explicado pela rápida difusão do reagente sulfonante nos canais interconectados formados pelos poros permanentes nas partículas esféricas (PATELL e TURNER, 1980). Entretanto, os poros permanentes são formados às custas dos espaços entre as cadeias e as ligações cruzadas da fase copolimérica, que pode reduzir a difusão do agente sulfonante na fase do copolímero.

O grau de sulfonação, que determina a capacidade de troca iônica de uma resina, pode ser controlado pela concentração do agente formador de poros. FRITZ *et al.* (1974); AHMED *et al.* (2004) observaram que a diminuição da concentração do agente formador de poros diminuía o espaço entre as cadeias, sendo a difusão do agente sulfonante pelo polímero a etapa limitante na reação de sulfonação. Os cálculos realizados mostraram que a capacidade de troca ($4,4 \text{ meq.g}^{-1}$) correspondia a uma sulfonação de cerca de 80% do grupo fenil na cadeia do polímero. Esta observação indica que aproximadamente todo o grupo fenil da cadeia do polímero foi sulfonado na condição ótima de volume de poro. Com um aumento da concentração do divinilbenzeno (DVB) de 15% para 60%, no monômero, foi detectado um decréscimo da capacidade de troca da resina. Esta observação suporta a conclusão de que a cadeia de fenil do DVB não foi sulfonada. As unidades de DVB nos pontos de ligação cruzada, onde a mobilidade do agente de acoplamento é restringida pelos obstáculos estéricos posicionados nas duas correntes de copolímeros cruzadas, limitam a acessibilidade do grupo sulfônico. Em outros trabalhos, observou-se que a capacidade de troca das pérolas sulfonadas decresceu quando o volume de poro foi gradualmente incrementado. Neste caso, foram sintetizadas pérolas do copolímero por polimerização em suspensão (FRITZ *et al.*, 1974) e, em seguida, as esferas foram sulfonadas com ácido sulfúrico. A capacidade de troca iônica da referida resina foi determinada por titulação ácido-base, sendo calculada em função do hidróxido de sódio neutralizado na resina. Por outro lado, OLIVEIRA *et al.* (2005) investigaram as condições de sulfonação no Sty-DVB, utilizando como agentes sulfonantes o ácido sulfúrico concentrado e sulfato de acetila e seus efeitos sobre a morfologia do copolímero. A micrografia óptica mostrou que o sulfato de acetila preservou a morfologia das esferas em todas as condições de reação exploradas nos ensaios.

O grau de sulfonação também afeta o desempenho catalítico das resinas sulfônicas. Em um estudo envolvendo resinas sulfônicas, produzidas por copolímeros com diferentes texturas, empregadas como catalisadores na reação de esterificação de ácido acético com n-butanol, observou-se uma tendência à produção de copolímeros com baixa densidade aparente quando o conteúdo de DVB foi aumentado. Um incremento do grau de diluição e concentração de n-heptano no diluente provocou uma elevação na porosidade do copolímero. Após o intumescimento dos copolímeros e sucessivas sulfonações com ácido sulfúrico concentrado, foi observado que o copolímero do tipo gel era menos resistente às condições de sulfonação que as resinas macroporosas. Foi observado também, que as resinas sulfonadas apresentaram maior densidade aparente que os seus respectivos copolímeros precursores e a atividade catalítica das resinas sulfonadas foram influenciadas pela porosidade da matriz polimérica e, conseqüentemente, pela acessibilidade do grupo sulfônico (COUTINHO *et al.*, 2004).

Por outro lado, na obtenção de catalisadores suportados, a força de interação relativa das funções ácida do polímero funcionalizado e o metal, e o grau de interação entre o suporte e o sítio metálico são fatores decisivos para se obter elevada atividade, seletividade e estabilidade. Via de regra, procura-se dispersar o melhor possível o metal sobre o suporte. A troca iônica de cátions do suporte ácido pelos cátions metálicos proporciona uma forte condição de interação entre o precursor do metal e o polímero funcionalizado. Essa técnica permite uma distribuição homogênea do metal em escala microscópica, com o isolamento dos cátions ou na distribuição homogênea em escala macroscópica, conduzindo a uma concentração uniforme do metal no interior e na periferia dos grãos do suporte polimérico. A adsorção de íons metálicos nas resinas de troca iônica, seguida de carbonização, pode ser uma alternativa promissora para a produção de catalisadores termicamente estáveis, com sítios catalíticos regularmente distribuídos.

2.3.2 CARBONIZAÇÃO DE POLÍMEROS

A pirólise de materiais orgânicos é o processo que antecede a ativação, sendo responsável pela estabilização térmica e química do material precursor do carvão ativado. Ela pode ser dividida em duas etapas: i) pirólise, também chamada

de carbonização primária, que ocorre abaixo de 600 °C e ii) carbonização, também chamada de carbonização secundária (>600 °C), em que ocorrem mudanças na estrutura interna do material carbonáceo. Há um incremento na razão C/H e da razão C/O e na temperatura de carbonização com a elevação do grau de reticulação do polímero. Além disso, a rede estrutural vai se tornando mais carbonácea e o teor de compostos aromáticos vai aumentando, com a formação de *clusters* com anéis de seis membros, aleatoriamente ligados à medida que o grau de reticulação aumenta. Os espaços entre os *clusters* constituem os microporos, que podem ser obstruídos parcialmente com o alcatrão e outros produtos de decomposição. Dessa forma, para aumentar o volume do microporo é necessária a gaseificação do material carbonáceo pela passagem de vapor de água ou dióxido de carbono em temperaturas superiores a 800 °C, de modo que as moléculas de gás possam penetrar no interior das partículas de carvão e remover os átomos de carbono e os resíduos de decomposição (RODRIGUES e MOLINA *et al.*, 1998).

Embora a utilização de polímeros orgânicos, como suporte de catalisadores, tenha crescido nos últimos anos, o seu uso tem sido limitado pelo seu custo elevado e sua baixa estabilidade térmica, quando comparados aos suportes inorgânicos. A possibilidade de reutilização de um catalisador suportado em polímero é um fator econômico decisivo na solução do problema do alto custo inicial (GARROU, 1986). A produção de suportes inertes, mais estáveis termicamente, obtidos por carbonização, contorna o problema da baixa estabilidade térmica dos polímeros orgânicos. A carbonização do polímero é alcançada pela operação de tratamento térmico, que influencia diretamente as propriedades texturais, tais como área superficial específica, volume do poro, distribuição dos poros e indiretamente na atividade, seletividade e estabilidade do catalisador. Conduzida sob ar ou nitrogênio, em temperaturas elevadas, o seu objetivo é gerar porosidade, resistência mecânica e térmica no suporte ou no catalisador. Para que sejam atingidas as características desejadas do suporte polimérico carbonizado, deve-se atentar para as condições operatórias da carbonização: natureza do gás, razão de elevação e redução da temperatura, temperatura final, espessura do leito de calcinação, presença de vapor d'água e outros, pois tais fatores influenciam consideravelmente as propriedades do catalisador final (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

No processo de carbonização, podem ocorrer diversas transformações: (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, passagem da estrutura amorfa a cristalina e vice-versa e (iii) modificação da textura do sólido por sinterização ou colapso de poros. 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 (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

Durante a carbonização de polímeros, podem ocorrer muitas transformações químicas em presença de ar ou de uma atmosfera inerte de argônio, nitrogênio ou hélio. O aumento da estabilidade térmica do polímero, da área superficial específica, da estabilização do metal adsorvido na resina polimérica, na forma oxidada ou reduzida e as fases cristalinas são propriedades que podem ser inerentes ao material final, após o processo de carbonização da matriz polimérica. KOCIRÍK *et al.* (2001) carbonizaram amostras de copolímeros sintéticos, resinas ácidas trocadoras de íons, na presença de sais inorgânicos e obtiveram produtos na forma de esferas regulares com elevadas áreas superficiais específicas, boa capacidade de sorção e boas propriedades mecânicas. Os copolímeros Sty-DVB e acrilonitrila-DVB apresentaram-se como os materiais de partida mais adequados para a obtenção de uma peneira molecular polimérica, com capacidade de sorção comparável à do carvão ativado preparado a partir da madeira.

A estrutura remanescente da pirólise de polímeros depende fortemente da qualidade do material de partida e da temperatura de aquecimento empregada ao tratamento térmico (KO, 2000; DEURBERGUE e OBERLIN, 1991; MARSH *et al.*, 1982). Durante a pirólise, a razão do teor de carbono incrementa com o avanço da reação termoquímica. A concorrente mudança estrutural resulta em domínios de semi-cristalinidade do material carbonáceo. A natureza química da superfície do carvão será resultante da combinação de heteroátomos, que mais tarde podem estar presentes em várias proporções e na forma de diferentes grupos químicos, de acordo com a temperatura de carbonização na preparação do carvão (LEON; LEON e RADOVIC, 1994).

Visando o aperfeiçoamento do método de preparação dos carvões poliméricos, GIERAK (1995) conduziu estudos empregando resinas sulfonadas com

diferentes texturas variando a taxa de aquecimento, a temperatura de ativação com vapor, o uso de catalisador e a natureza da atmosfera do gás (inerte ou hidrogênio) na carbonização. Ele concluiu que a carbonização das resinas sulfonadas levava à formação de carvão esférico bem estruturado, como revelado pelos experimentos de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ele também observou que a quantidade de grupos sulfônicos na superfície do polímero influenciava na estrutura do glóbulo do carvão e que uma taxa de aquecimento elevada ($5\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) acarretava na aglomeração dos glóbulos e na formação de blocos condensados. A resina com maior grau de reticulação apresentou uma menor perda de massa nos processos de carbonização e ativação, porém uma área superficial específica mais baixa, enquanto a resina menos reticulada apresentou fissuras e fragmentos na textura das esferas. Por outro lado, o estudo do efeito da concentração do cátion cálcio no processo da ativação, sobre as características do carvão polimérico, mostrou que a presença deste íon metálico aumentava a quantidade de grupos funcionais polares na superfície e a perda de massa do material. Observou-se, ainda, que a carbonização de polímeros altamente reticulados levava à formação de carvão ativado polimérico esférico com propriedades adsorventes potencializadas. Concluiu-se que a estrutura de poros deste material pode ser controlada durante a síntese do polímero ou subsequente ativação e que o processo de ativação pode ser controlado usando um catalisador metálico, como, por exemplo, o cálcio. Além disso, constatou-se que o catalisador permite o controle da microestrutura dos poros do adsorvente, mas sua ação depende não somente da natureza da superfície porosa, mas também da estrutura dos poros.

A estrutura porosa do carvão ativado também pode ser influenciada pelo tipo de polímero precursor submetido à pirólise, independente da presença do metal na sua composição. LÁSZLÓ *et al.* (2003) desenvolveram estudos do efeito da temperatura de pirólise do politereftalato de etileno (PET) na morfologia e propriedades superficiais do material final carbonizado. A partir de experimentos com análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) detectou-se em torno de 42,5% de cristalinidade, baixo teor de cinzas pela termogravimetria (TG) em ar e pelas análises de TG em nitrogênio o polímero iniciou a sua degradação a $355\text{ }^{\circ}\text{C}$ e finalizou em $495\text{ }^{\circ}\text{C}$. Quando o polímero foi carbonizado a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, houve uma grande perda de massa atribuída à remoção de material residual no interior dos poros e as características das isotermas de sorção de nitrogênio não se

modificaram, porém a área superficial específica e o volume de poro decresceram acentuadamente. Aumentando-se a temperatura de carbonização entre 900 e 1200 °C não mais se observou a saída de compostos voláteis. Verificou-se ainda a redução da área superficial específica e decréscimo da densidade, devido ao fechamento dos poros. Além disso, houve a perda de massa, com rearranjo da estrutura do material em torno dos poros fechados, resultando em um processo de grafitação.

Os polímeros precursores são as matérias primas preferidas quando se deseja obter um carvão com baixo teor de impurezas inorgânicas, como fibras de carbono (JENKINS, 1976; BURGER *et al.*, 1975; ZIPPI e KABALKA, 1996; NEELY, 1981). O carvão ativado derivado da poliácridonitrila, por exemplo, é um excelente material carbonáceo por apresentar alta capacidade adsorptiva e por possuir átomos de nitrogênio na estrutura do plano basal, na forma de anéis piridínicos, pirrólicos e nitrogênio quaternário no carvão (McENANEY e MAYS, 1989; KO *et al.*, 1992; YOSHIDA e HIRAI, 1981). A inclusão do nitrogênio, nas camadas de grafeno na forma quaternária, foi originalmente proposta em estudos da combustão de polímeros em temperatura controlada e confirmada por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) (ZHU *et al.*, 1997).

A estrutura química e morfológica dos polímeros, bem como as condições de pirólise, determinam a estrutura e as propriedades do produto carbonizado. Devido à grande variação do ordenamento dos produtos carbonizados, em função do precursor polimérico, esses materiais apresentam diferentes propriedades. As fibras de carbono obtidas na carbonização de polímeros ordenados em forma de fibras, por exemplo, são duras, fortes e muito anisotrópicas, pois mantêm propriedades semelhantes às fibras originais, com cadeias de carbono entrelaçadas (DONGHWAN, 1996). O carvão ativado, por outro lado, exibe uma distribuição polimodal dos poros, com diâmetros variando de dimensões moleculares a muitas centenas de nanômetros, cuja porosidade é determinada pelas reações de pirólise que ocorrem durante a carbonização. Essas reações ocorrem com expulsão de gases e estruturação das camadas lamelares internas, proporcionando a formação de poros com dimensões variadas. Em contraste, é possível produzir adsorventes carbonáceos com porosidade e distribuição de tamanho de microporos controlados, usando um apropriado material de partida e um adequado processo de carbonização e ativação (KOCIRIK, 2001). Para aplicações em adsorção, o material carbonáceo

adsorvente deve ter, além da porosidade que proporcione fácil acesso do adsorvato para o interior dos poros, forma e tamanho regular e resistência à abrasão. Muitos polímeros e copolímeros têm sido descritos como materiais de partida para a carbonização, por atenderem aos requisitos de produzir carvões com essas propriedades. Como exemplo, pode-se citar: poliacrilonitrila, poli(cloreto de vinila), poli(cloreto de vinilideno), copolímero estireno-divinilbenzeno, polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(tereftalato de etileno), poliamida, celulose, viscose, etc (KOCIRIK, 2001). Os copolímeros macroporosos de metilvinilpiridina com N-metil-1-metil-3-vinil-piridina, divinilbenzeno e estireno-divinilbenzeno fosforado foram usados como materiais de partida na preparação do carvão ativado e apresentaram propriedades interessantes como adsorvente (LAHAYE e NANSÉ, 1999).

A poliacrilonitrila, derivados de celulose, poli(cloreto de vinila) (PVC), copolímero de estireno-divinilbenzeno, poliamida e resina fenólica são precursores versáteis para a obtenção de materiais carbonáceos. Eles possuem baixa concentração de impurezas inorgânicas e possibilitam a obtenção de estruturas porosas pré-determinadas, a depender do método de obtenção (BARTHOLOMEW, 2001). Uma outra vantagem é que o polímero precursor é facilmente preparado na forma física desejada. LI *et al.* (2002), por exemplo, prepararam um novo tipo de pérola de carvão poroso a partir de PVC, que foi utilizado como suporte para dispersar pequenos cristais de níquel. Após a carbonização, o PVC apresentou uma elevada área superficial específica ($1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), alta estabilidade térmica, domínios de micro e mesoporos, distância entre as camadas lamelares uniforme, morfologia e grupos químicos superficiais uniformes. Uma vantagem da morfologia uniforme e superfície bastante adsortiva é que ela pode limitar a mobilidade do níquel e inibir a cristalinidade da fase metálica durante o tratamento térmico, pois a área superficial específica, textura e porosidade são parâmetros que afetam diretamente o crescimento da partícula metálica e a sua redispersão no suporte (BARTHOLOMEW, 2001).

Sob condições apropriadas, muitos polímeros podem ser carbonizados sem fundir (KOCIRÍK *et al.*, 2001). Pelo pré-tratamento do polímero ou do copolímero, através da suave oxidação na presença do ar, o rendimento do carvão produzido pode ser significativamente incrementado e a ativação do polímero grafitizado ocorre com o aumento da área superficial específica. Como exemplo deste processo, pode-se citar a carbonização da polianilina (PAN) em temperaturas entre 1200–1400 °C.

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 (DAMONDADRAN, 1996). A carbonização e a subsequente ativação dos polímeros consistem de diferentes estágios em que ocorrem várias reações, tais como: ciclização, desidratação, reticulação, quebra de ramificações e aromatização. Na primeira etapa da carbonização, é necessário restringir as reações de despolimerização pela oxidação, reticulação e pela adição de sais.

Durante a carbonização primária, pode ocorrer ruptura da rede polimérica remanescente e remoção de heteroátomos como cloro e hidrogênio. LI *et al.* (2002), estudando a carbonização do poli(cloreto de vinila), observaram a saída dessas moléculas a 400 °C. Com a elevação da temperatura de 300 °C para 1000 °C foi detectado um relevante aumento de área superficial específica. Durante esse processo, as estruturas moleculares dos materiais tornaram-se mais aromáticas com a formação de estruturas de carbono com seis membros, contendo vários defeitos, descontinuidades, variações de tamanho, forma, deformações e ligações cruzadas entre as lamelas, causando diferenças não só na porosidade como também nas propriedades físicas. Ao aquecer o material a 1000 °C por várias horas, sua cristalinidade foi incrementada pela formação de microcristais de carvão contendo um plano basal de cadeia de seis membros, semelhante à estrutura da grafite, mas ligados e orientados aleatoriamente. Com a elevação da temperatura de carbonização, o grau de pré-grafitização foi aumentado, resultando em uma elevação de resistência à sinterização.

A saída de moléculas voláteis, ocasionada pela carbonização do polímero precursor, cria uma estrutura porosa que depende intimamente do material de partida. LÁSZLÓ *et al.* (2000) estudaram a estrutura porosa e as propriedades superficiais de materiais carbonizados e carvão ativado, derivados de três diferentes polímeros precursores: poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(acrilonitrila) (PAN) e celulose (CEL). Os polímeros foram carbonizados a 750 °C por 30 min, em presença de nitrogênio e resfriados à temperatura ambiente. Esses materiais carbonizados foram ativados com vapor de água diluído em nitrogênio a 900 °C, por 45 min no caso da celulose e 90 min no caso dos demais polímeros carbonizados. Observou-se que a maioria dos heteroátomos foi eliminada na etapa de carbonização, resultando num substancial incremento do teor de carbono remanescente. A

ativação não afetou significativamente o teor de carbono no material carbonizado derivado do PET e da celulose. Entretanto, no caso do carvão do PAN, a ativação incrementou significativamente o teor de carbono devido à evolução do nitrogênio, numa temperatura superior a 750 °C. A amostra de carvão ativado de PAN apresentou o menor rendimento, em termos de perda de massa, em relação ao PET e à celulose. As isotermas de adsorção de nitrogênio a -196 °C das amostras carbonizadas foram do Tipo I, de acordo com a classificação da IUPAC. O tratamento térmico a 750 °C produziu maior quantidade de poros nos casos do PET e da CEL. A porosidade, desenvolvida durante a primeira etapa do tratamento térmico, foi fortemente dependente da concentração de oxigênio do material de partida, pois o volume de poro formado com o carvão proveniente da celulose, rica em oxigênio, era quarenta vezes maior que no caso da PAN, e o volume de poro do PET carbonizado era 65% menor que o da celulose carbonizada. Sugeriu-se que o oxigênio contido nos produtos de pirólise (monóxido de carbono, dióxido de carbono, água, etc.) agiu como auxiliar de ativação no desenvolvimento da estrutura porosa da matriz polimérica. O alto teor de oxigênio, contido na celulose, resultou numa área superficial específica duas vezes maior do que o carvão derivado da PAN, na mesma temperatura. Neste caso, foi detectada uma baixa pressão de histerese que está relacionada com a adsorção retardada, em que a adsorção e a dessorção molecular devem superar uma barreira de energia definida, que pode aumentar devido à presença de poros estreitos que dificultam a penetração de moléculas para seu interior por considerações estéricas. Podem ocorrer algumas deformações simultâneas nas isotermas: a adsorção de moléculas de nitrogênio fracamente aprisionadas em junções e cavidades fechadas, que são pouco acessíveis às moléculas gasosas, a baixa pressão, ao longo do processo de adsorção. Algumas dessas moléculas ficam aprisionadas irreversivelmente e inabilitadas a dessorver, especialmente se a intercalação ocorre em poros estreitos de dimensões moleculares ou se a dessorção se procede de forma muito lenta. Uma significativa porção de carvão amorfo pode ser parcialmente responsável pela baixa microporosidade do PAN carbonizado, assim como pela baixa pressão de histerese do PET e PAN carbonizado. Somente o carvão derivado de celulose apresentou uma distribuição de poro característico de mesoporos, com um máximo em, aproximadamente, 2 nm, como mostra a Figura 05 (LÁSZLÓ *et al.*, 2000). A ativação incrementou significativamente a capacidade de adsorção de nitrogênio de três

amostras, pela alteração da estrutura do poro e aumento do volume dos poros. As isotermas de adsorção do carvão ativado do PET e CEL apresentaram-se do tipo IV, com um patamar bem definido a pressões relativamente altas. Esse tipo de isoterma é característico de sólidos com mesoporos de geometria que permite a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas inferiores à unidade (Figuras 06 e 07).

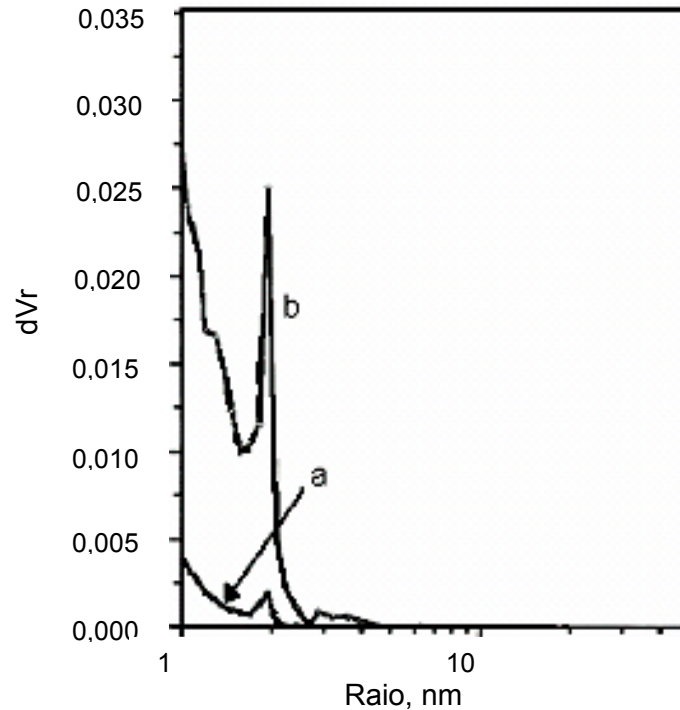


Figura 05. Distribuição de mesoporos da amostra de celulose (a) carbonizada e (b) ativada (LÁSZLÓ *et al.*, 2000).

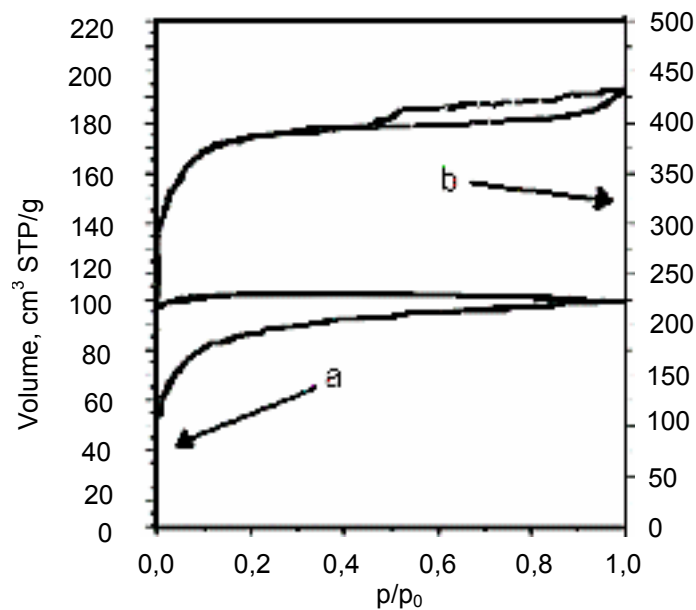


Figura 06. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de PET (a) carbonizada e (b) ativada (LÁSZLÓ *et al.*, 2000).

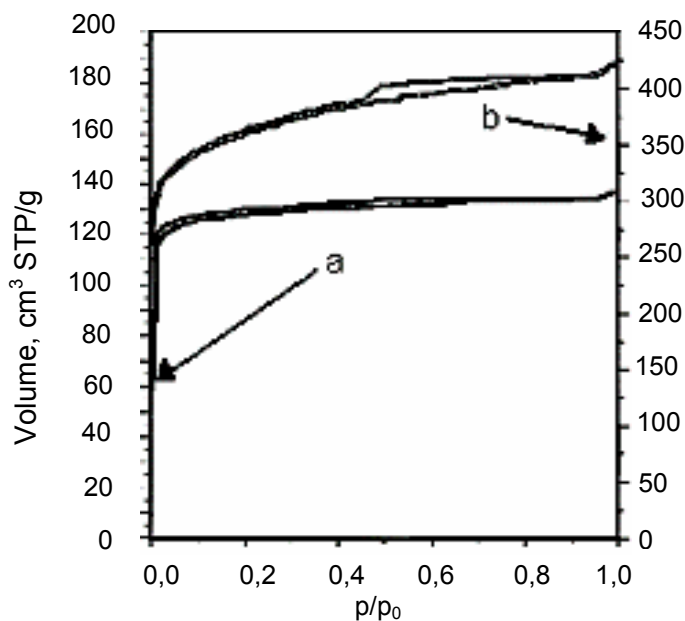


Figura 07. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de CEL (a) carbonizada e (b) ativada (LÁSZLÓ *et al.*, 2000).

Apesar das diferentes estruturas porosas e áreas superficiais específicas de suas formas carbonizadas, a capacidade de adsorção resultante nas amostras ativadas, em relação ao benzeno e metanol, foi quase idêntica ainda que a secção inicial das isotermas tenha sido dissimilar. Tal fato foi atribuído às propriedades anfotéricas na superfície do carvão (LÁSZLÓ *et al.*, 2000).

Além de criar novos poros, o vapor do processo de ativação também gaseificou o carvão amorfo a partir dos microporos, levando a uma estrutura mais rígida do carvão, que resultou numa supressão da histerese de baixa pressão. Ao mesmo tempo, a temperatura mais elevada promoveu a extensão de sistemas de anéis condensados. O incremento da região de cristalinidade é refletido pelo estreitamento das dimensões de funções de distribuição dos microporos, como mostrado pelo processo de deconvolução das curvas de distribuição de poros (Figuras 09 e 10).

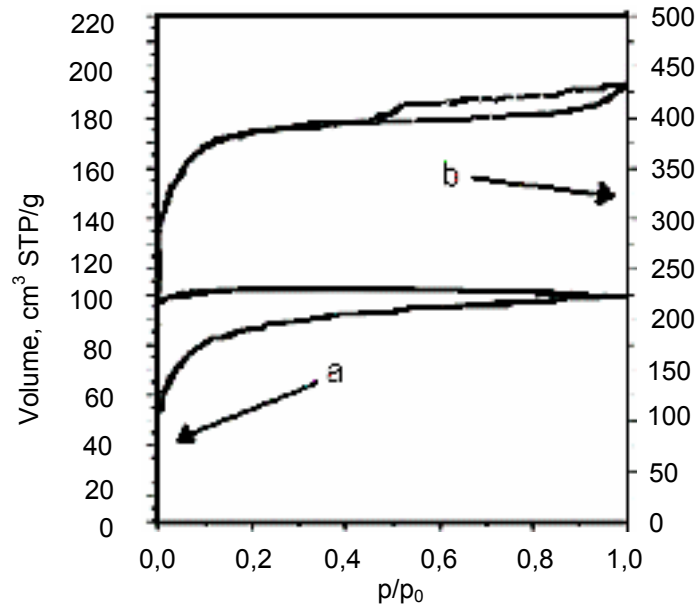


Figura 08. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de PET (a) carbonizada e (b) ativada (LÁSZLÓ *et al.*, 2000).

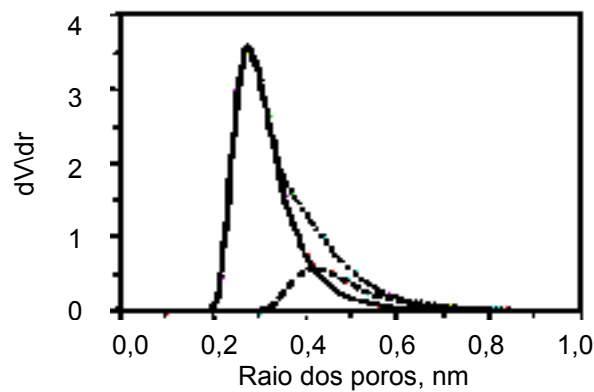


Figura 09. Distribuição de microporos de amostras de carvão ativado da CEL: - estreita; --- larga; ... total (LÁSZLÓ *et al.*, 2000).

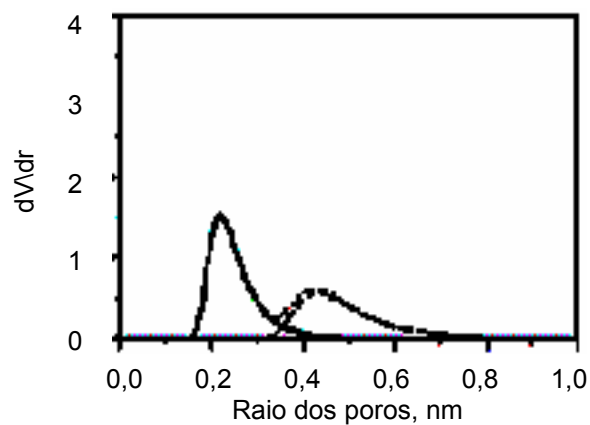


Figura 10. Distribuição de microporos de amostras de carvão ativado de PAN: - estreita; --- larga; ... total (LÁSZLÓ *et al.*, 2000).

A carbonização do copolímero estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB), geralmente de forma esférica regular, produz materiais adsorventes com estrutura microporosa, área superficial específica acima de $600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e reduzido raio de poro (2,5 nm). Empregando-se elevadas temperaturas de carbonização, o produto microporoso obtido apresenta diâmetro de poro de 1,0 a 1,9 nm e área superficial específica de $549 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ao se prolongar o tempo de carbonização de 1,5 para 10 h, produz-se um material com área superficial específica mais elevada. Na carbonização da resina de troca iônica de estireno-divinilbenzeno sulfonada, obtém-se adsorventes microporosos com estreita distribuição de tamanho de poro e na forma de partículas esféricas com brilho metálico. A termogravimetria diferencial (DTG) mostrou que, em comparação com o copolímero não modificado, a degradação da resina catiônica Sty-DVB ocorre em temperaturas elevadas, a despolimerização é severa e a temperatura de transição vítrea é maior. Todos estes fatores contribuem para um bom resultado na transformação do Sty-DVB sulfonado. Observou-se também que, na carbonização da resina de troca iônica de Sty-DVB sulfonada, ocorre um decréscimo da quantidade de enxofre residual, alcançando-se valores não detectáveis após 10 h de carbonização. Do ponto de vista de eficiência, a carbonização da resina de troca iônica de Sty-DVB sulfonada surge como a melhor solução para o problema da estabilidade térmica dos catalisadores suportados em matriz polimérica, pois o produto carbonizado apresenta maior estabilidade térmica em relação a outros polímeros, despolimerização paralela reduzida e maior rendimento do produto final (KOCIRÍK *et al.*, 2001).

2.3.3 Ativação de materiais carbonáceos

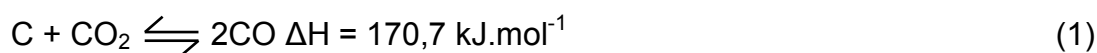
A ativação é o processo subsequente à pirólise, que consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, que conduzem ao aumento da área superficial específica. Nesse processo, deseja-se o controle das características do material, como: distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica e outras (SOARES, 2001). Existem dois tipos de ativação: a química e a física.

A ativação física consiste na gaseificação do material carbonizado pela passagem de vapor d'água, dióxido de carbono, ar ou qualquer mistura desses

gases, em uma faixa de temperatura entre 800 e 1100 °C. Durante a ativação física, o carbono desorganizado contido no material carbonizado é o primeiro a reagir com os gases do processo de ativação, expondo a superfície dos cristais do grafeno à ação dos gases ativantes. Também ocorre, nesse processo, uma reação entre o gás e os átomos de carbono mais reativos, os mais insaturados, eliminando-os como monóxido de carbono. A perda seletiva de carbono produz um alargamento e um aumento do volume dos poros, à medida que se prolonga o tempo de ativação (RODRIGUES-REINOSO *et al.*, 2004). A ativação física produz uma estrutura de poro do tipo fenda bastante fina, tornando os carvões assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção de gases (SOARES, 2001).

Para se obter carvão ativado com amplo espectro de adsorção, inclusive de gases, a ativação física deve ser usualmente conduzida em dois estágios: i) pirólise, em que a umidade e as matérias voláteis são removidas e ii) a gaseificação em que a porosidade e a área superficial específica são incrementadas.

Como exemplo de ativação física típica tem-se a gaseificação com dióxido de carbono. Essa reação é endotérmica e pode ser representada pela Equação (1) sendo favorecida pelo incremento de temperatura (GAÑÁN *et al.*, 2006).



A partir de um estudo comparativo da gaseificação do carvão com dióxido de carbono e oxigênio gasoso, ZHU *et al.* (1997) propuseram um mecanismo para essa reação. Eles concluíram que o dióxido de carbono possui menor capacidade de adsorção que o oxigênio, pois a quimissorção dissociativa do primeiro pode somente ocorrer na borda do sítio consecutivo dos monômeros e o número de átomos de oxigênio da quinona formada, a partir da quimissorção, é insignificante. A combinação da energia de ativação mais elevada com menores quantidades de sítios ativos leva a uma razão de reação que é menor do que a correspondente reação com o oxigênio. Com respeito ao desenvolvimento da porosidade, alguns autores (GONZÁLEZ *et al.*, 1995) propuseram que o dióxido de carbono produz microporos estreitos e elevada área superficial específica.

A ativação química envolve a impregnação de agentes desidratantes como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco sobre o precursor não carbonizado, com posterior carbonização a temperaturas superiores a 400 °C

(NASRIN *et al.*, 2000). A ativação química gera carvões com poros grandes, sendo mais apropriados a aplicações de adsorção em fase líquida (SOARES, 2001).

Na ativação química, um catalisador metálico (potássio, cobalto, zinco e outros) é adicionado ao sistema antes da carbonização da amostra para acelerar o processo de pirólise e gaseificação da amostra. Esses catalisadores atuam na reação de gaseificação decrescendo a energia de ativação e, conseqüentemente, reduzindo a temperatura das reações de carbonização. GAÑÁN *et al.* (2006) discutiram alguns fatores que influenciam no processo de ativação química, proporcionando a formação de materiais carbonáceos com texturas e estruturas diferenciadas em função destes parâmetros, entre os quais podem ser citados a temperatura, o tempo de ativação e o tipo de catalisador. No que se refere à influência da temperatura (650 a 800 °C), observou-se uma correlação linear entre o grau de conversão e o tempo de gaseificação. Entretanto, acima de 800 °C, o aumento da conversão com o tempo de reação de gaseificação era exponencial. A influência do tempo de ativação nas características texturais do carvão, preparado pela gaseificação não catalítica, foi estudada numa faixa de 1 a 12 h em baixa temperatura (650 °C). Observou-se que a evolução da conversão em função do tempo era não linear. Isto mostra que a reação de gaseificação com dióxido de carbono, nessa temperatura, era tão lenta que a taxa de reação era normalizada em saltos rápidos e estabilizava em valores de conversão de 5%. Provavelmente, isto ocorreu devido ao decréscimo do número de sítios de adsorção onde a reação ocorre, como conseqüência da baixa quimissorção do dióxido de carbono em baixas temperaturas. Com relação ao tipo de catalisador, o efeito da adição do cobalto e do potássio foi o mais estudado devido à possibilidade da distribuição desses metais influenciarem diferentemente na reação de gaseificação. Os metais de transição geralmente se distribuem na superfície do carvão como organometálico, isto é, eles formam ligações com átomos de carbono (BACKREEDY *et al.*, 2003). O efeito destes catalisadores é complexo, pois novos sítios são criados em função das ligações C-C adjacentes serem fracas. Com isso, esses metais provocam o seu rompimento e agem como doadores de oxigênio, formando assim, novos grupos funcionais oxigenados. Por outro lado, os metais alcalinos podem também ser distribuídos ao longo de toda a superfície carbonizada. Neste caso, forma-se uma ligação C-O-Metal e as ligações adjacentes C-C são enfraquecidas (HUANG e YANG, 1999).

Ao se avaliar a evolução do grau de conversão com o tempo de reação de gaseificação na presença de metais (potássio e cobalto), nas temperaturas de 450, 550 e 600 °C, concluiu-se que as conversões mais elevadas estabilizaram em valores mais altos com o cobalto do que com o potássio (GAÑÁN *et al.* 2006) e estas diferenças foram mais acentuadas em temperaturas mais baixas. Com as amostras catalisadas por potássio, o grau de conversão variou linearmente com a temperatura e os microporos desenvolvidos foram maiores do que aqueles das amostras resultantes das reações não catalisadas, nas mesmas condições de reação.

Apesar das vantagens da ativação física, a ativação química apresenta algumas características importantes na preparação do carvão ativado (MACIÁ-AGULLÓ *et al.*, 2004; ILLAN-GOMÉZ *et al.*, 1996; LOZANO-CASTELLÓ *et al.*, 2001). Algumas das vantagens da ativação química, em relação a física, são o maior rendimento, a baixa temperatura de ativação, o menor tempo de ativação e o maior desenvolvimento de porosidade. Por outro lado, as desvantagens dos agentes químicos ativantes, por exemplo, hidróxido de potássio e hidróxido de sódio, incluem o elevado preço e as etapas adicionais de lavagem e secagem. Por isso, a ativação física com dióxido de carbono ou vapor de água é o procedimento mais usual para a obtenção de fibras de carvão ativado. Além disso, os estudos na ativação química pelo uso de hidróxido de potássio e hidróxido de sódio são raros e focados em fibra de carvão baseada em PAN. Usando os dois processos, empregando-se um mesmo material, foram conduzidos estudos com carvão ativado de fibras sintéticas, obtidos a partir da ativação física com dióxido de carbono e ativação química com hidróxido de potássio e hidróxido de sódio. A ativação com dióxido de carbono resultou em um material com área superficial específica mais elevada em relação aos demais. Por outro lado, o hidróxido de sódio conduziu a uma distribuição larga de tamanho de microporos e uma alta capacidade de adsorção. Contrariamente, o hidróxido de potássio permitiu obter um material com larga distribuição de poros (AGULLÓ *et al.* 2004).

Um estudo de carbonização e ativação química realizado com resinas de troca iônica, visando à obtenção de carvão ativado polimérico esférico, foi desenvolvido por BRATEK *et al.* (2002). Eles destacaram a influência do íon zinco bivalente sobre o processo de carbonização e de ativação da resina de troca iônica sulfonada. Eles também admitiram a ocorrência da decomposição dos grupos

sulfônicos e dos compostos metálicos, em temperaturas superiores a 350 °C, gerando metais e sulfetos metálicos. Estes compostos promoveriam um ordenamento das camadas de carbono, agindo como protetores e evitando a retração dos microporos.

Recentemente, OLIVEIRA *et al.* (2005) publicaram um trabalho sobre o monitoramento do processo de preparação de carvão ativado polimérico esférico, a partir do copolímero de Sty-DVB sulfonado. Foi observado que a ativação com vapor de água provocou a ruptura de 10% das esferas e a redução das dimensões das mesmas. A análise térmica mostrou que o grupo sulfônico promovia maior estabilidade térmica da resina durante o processo de carbonização, uma vez que foi observada menor proporção de ruptura da resina sulfonada em relação àquela não sulfonada e carbonizada.

O processo de ativação com vapor de água também determina a acidez e a basicidade dos materiais carbonizados. LÁSZLÓ *et al.* (2001) estudaram esse efeito após a ativação das amostras de poli(acrilonitrilas) (PAN), poli(tereftalato de etileno) (PET) e celulose. O baixo valor do pH das suspensões aquosas das amostras carbonizadas do PET e PAN indicou a presença de íons hidrogênio, provenientes de grupos carboxílicos da superfície. Por outro lado, o processo de ativação incrementou o pH do carvão ativado em todos os casos, resultando numa superfície com caráter básico. No caso da celulose, o pH da solução excedeu o valor 9,0. O estudo do pH destas dispersões, combinado com a seletividade de adsorção de espécies químicas polares e apolares, revelou que após a ativação houve um decréscimo da razão oxigênio/carbono, isto é, a basicidade do carvão ativado aumentou com a grafitização do material.

2.3.4 Funcionalização de carvão ativado e adsorção do cobre

Em estudos de avaliação do emprego do carvão ativado como suporte catalítico, FRAGA *et al.* (2002) propuseram que a interação da fase ativa com o suporte pode ser modificada pelo pré-tratamento do carvão. Uma dessas modificações pode ser a oxidação do suporte, via fase líquida ou gasosa, introduzindo grupos oxigenados na superfície. A presença desses grupos diminui a

hidrofobicidade do carvão, fazendo com que a superfície se torne mais acessível à impregnação do metal precursor em fase aquosa. Esses grupos também alteram o pH da fase aquosa em contato com o carvão, influenciando na impregnação do metal no processo de preparação do catalisador. Adicionalmente, eles são responsáveis pela formação de centros de nucleação na geração de pequenos cristais metálicos altamente dispersos (BOEHM, 1994; VAN DAN *et al.*, 1991; AUER, 1998).

Os experimentos de FRAGA *et al.* (2002) mostraram ainda que a oxidação do carvão ativado com ácido nítrico por refluxo levou a um elevado grau de oxidação superficial, maior capacidade adsorviva pelo íon platina, estrutura micro e mesoporosa mais desenvolvida e incrementou o volume de microporos. Esses resultados levaram à conclusão de que o tratamento oxidativo criava sítios ácidos superficiais, incrementava a hidrofiliabilidade, determinava a quantidade de platina adsorvida e reduzia a dispersão da platina sobre carbono, com o incremento da oxidação. A análise de decomposição termoprogramada (TPD) das amostras oxidadas revelou duas categorias de grupos oxigenados: aqueles que geram dióxido de carbono e outros que geram monóxido de carbono. Os grupos oxigenados relacionados com o dióxido de carbono foram identificados como complexos oxigenados superficiais mais ácidos (ácidos carboxílicos), produzidos em temperaturas mais baixas (< 527 °C), enquanto os anidridos carboxílicos foram gerados em temperaturas mais altas. Por outro lado, os grupos oxigenados relacionados com monóxido de carbono foram identificados como complexos oxigenados superficiais com menor acidez, tais como: fenóis, quinonas e grupos neutros (carbonilas).

Estes grupos funcionais superficiais determinam a atividade química do carvão. O método de decomposição termoprogramada (TPD) permite a caracterização desses grupos funcionais na superfície específica do carvão ativado. Porém, esse método pode ser afetado pela textura do material, taxa de aquecimento e geometria do equipamento (FALCONER *et al.*, 1983; BOEHM, 1994). Entretanto, apesar dessas dificuldades, algumas conclusões podem ser estabelecidas e empregadas no estudo dos carvões. A partir do esquema mostrado na Figura 11, pode-se concluir que os picos de dióxido de carbono resultam da decomposição de ácidos carboxílicos em baixas temperaturas, ou da decomposição de lactonas em temperaturas elevadas. Por outro lado, os anidridos carboxílicos originam picos de monóxido e dióxido de

carbono, enquanto os fenóis, os éteres, as carbonilas e as quinonas originam picos de monóxido de carbono. De modo geral, o espectro de TPD obtido com materiais carbonizados apresenta picos de monóxido e de dióxido de carbono superpostos, que devem sofrer deconvolução antes da composição da superfície ser estimada.

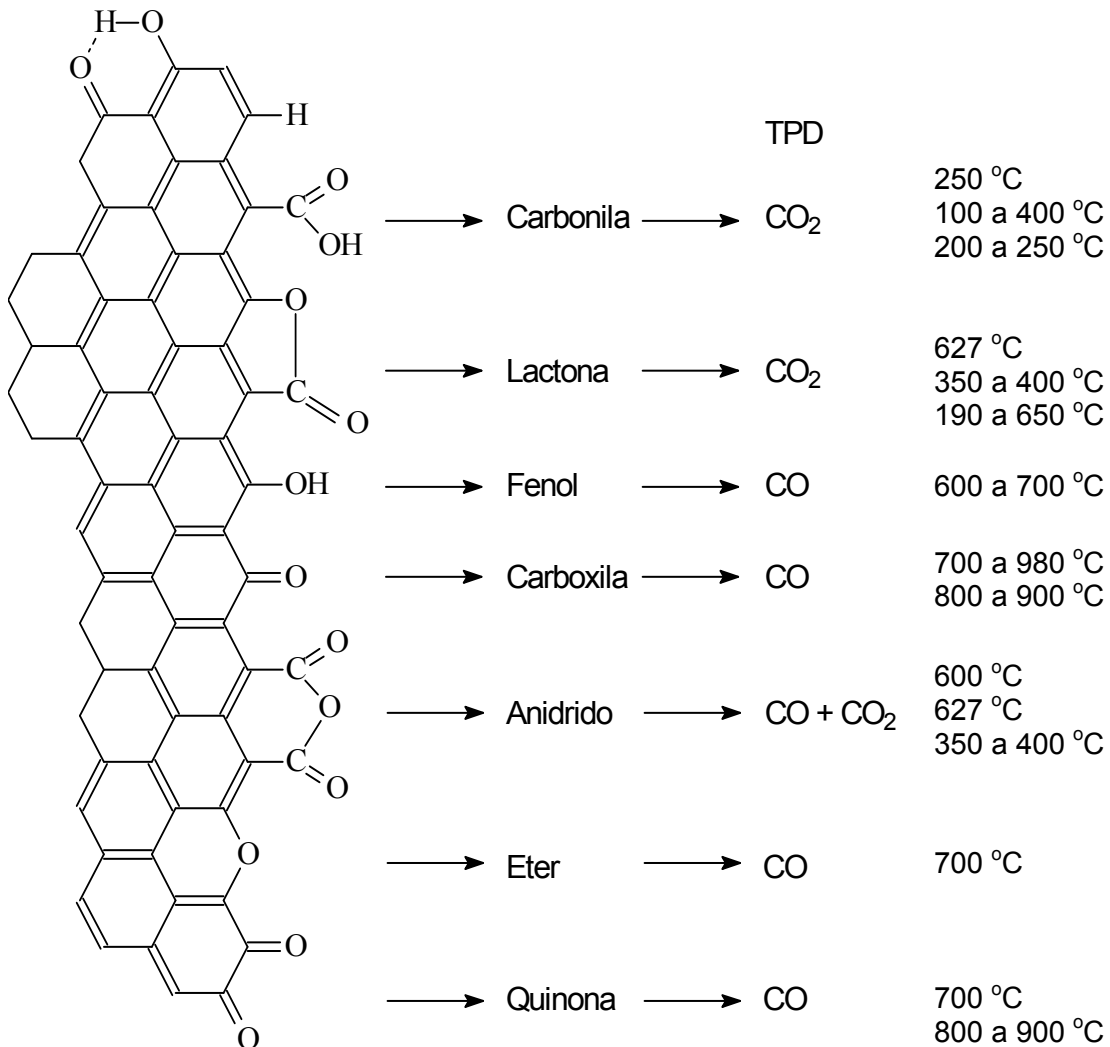


Figura 11. Grupos superficiais do carvão e sua decomposição (FIGUEIREDO *et al.*, 1998).

A natureza e concentração dos grupos superficiais, na superfície do carvão ativado, são determinadas principalmente pela natureza do carvão e pelo método de obtenção, mas essas características podem ser alteradas por tratamentos posteriores da superfície do carvão. O processo de ativação em fase gasosa aumenta a concentração de grupos hidroxila e carbonílicos na superfície do carvão ativado, enquanto que a ativação em fase líquida, usando ácido nítrico sob ebulição, incrementa preferencialmente a concentração de ácidos carboxílicos (FIGUEIREDO

et al., 1998). Os resultados obtidos, usando a técnica de TPD, foram confirmados pela análise elementar do material oxidado e por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com refletância difusa (DRIFT) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X, que também indicaram que a concentração de grupos funcionais era mais elevada na superfície do material que no seu interior.

Além dos grupos oxigenados, outros heteroátomos (nitrogênio, enxofre, halogênios, etc.) ligados na superfície do carvão ativado influenciam a sua capacidade adsortiva, devido às diferentes eletronegatividades. A presença destes heteroátomos altera as propriedades ácido-base, ou seja, as polaridades dos grupos funcionais superficiais, que são fortemente afetadas pela estrutura química dos heteroátomos vizinhos. Parte da basicidade da superfície do carvão é explicada em termos de sítios π do seu plano basal. A basicidade de Lewis, elétrons π , é influenciada pelo sistema aromático e pelo efeito da localização dos grupos oxigenados (CONTESCU, 1998).

Os materiais com carbono em diferentes estados alotrópicos possuem distintas propriedades superficiais e mássicas (*bulk*), que podem ser alteradas para modificar suas características. Essa modificação pode induzir a interações interfaciais entre o metal precursor e o suporte catalítico, e pode ser evidenciada por mudanças na morfologia, adsorção e propriedades catalíticas das partículas metálicas dispersas (DANDEKAR *et al.*, 1999). No caso do catalisador de cobre suportado em carvão, o efeito dessa modificação sobre as propriedades químicas é pouco significativo, como já mostrado por XPS. Entretanto, há uma influência significativa sobre a dispersão e a propensão à sinterização das partículas de cobre na superfície e, também, na sua redutibilidade, nas diferentes formas alotrópicas do carvão (BAETZOLD, 1972; CARLEY *et al.*, 1993; JIRKA, 1990). Diversos estudos empregando difração de raios X de uma amostra de carvão oxidado com ácido nítrico (AC-HNO₃) a quente, com cobre impregnado (Cu/AC-HNO₃) e posteriormente reduzido *in situ* sob aquecimento, apresentou picos com intensidades variadas em 2θ igual a 35,3°, 36,5° e 42,9°, correspondente a reflexões primárias de fases CuO, Cu₂O e Cu, respectivamente. O espectro de FTIR dos catalisadores suportados em carvão ativado sem qualquer tratamento (Figura 12) mostrou bandas na região entre 1200 e 1800 cm⁻¹ e com fracas bandas de absorção em 967, 2029 e 2918 cm⁻¹. No caso da interação do metal com a superfície da Amostra AC-HNO₃, observou-se uma menor quantidade de grupos funcionais superficiais em relação ao carvão

ativado original. O espectro DRIFT da Amostra Cu/AC-HNO₃, após a redução a 300 °C, exposta a uma mistura de 10%CO/90% ar, mostrou o desaparecimento dos picos de absorção dos grupos superficiais oxigenados. O perfil da evolução do TPD de monóxido e dióxido de carbono, assim como o espectro de DRIFT, indicaram que a superfície da amostra tratada com ácido nítrico apresentou-se fortemente ácida, em função do número de grupos funcionais oxigenados criados (DANDEKAR *et al.*, 1999).

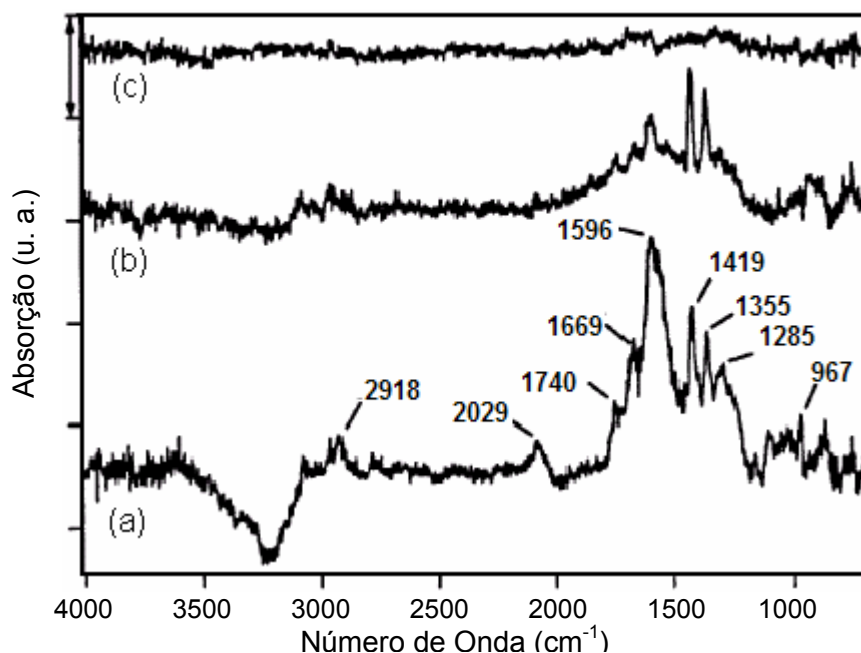


Figura 12. Espectro de DRIFT da amostra Cu/AC-HNO₃ (A) antes de qualquer pré-tratamento, (B) após redução a 150 °C e (C) após redução a 300 °C (DANDEKAR *et al.*, 1999).

As análises de XPS de diferentes carvões ativados, oxidados com ácido nítrico ou outro agente oxidante, mostraram que, dependendo da solução do metal precursor usado e da técnica de preparação do catalisador, a espécie metálica pode ser estabilizada de diferentes formas na superfície do carvão e também podem ocorrer mudanças nos grupos funcionais presentes no carvão original (PARK *et al.*, 1997; STOCH e GABLANKOWSKA-KUKUCZ, 1991; DESIMONI *et al.*, 1992; MORRA *et al.*, 1990; PARMIGIANI *et al.*, 1992). Foram identificadas as espécies de carboxilato de cobre formado na superfície do carvão Cu/CA-HNO₃, pela interação dos íons precursores com a superfície funcionalizada oxigenada. Estes sais de carboxilato foram identificados como bandas de C=O e C-O fortemente acopladas, resultante de vibração com estiramento assimétrico na região de 1575-1675 cm⁻¹ e

uma vibração simétrica fraca, relativa ao carboxilato em $1260\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$. Nesse estudo, os pesquisadores observaram que os grupos ácidos introduzidos no carvão, pela oxidação com ácido nítrico, podem levar a um ancoramento do cobre bem similar àquele do carboxilato de cobre (DANDEKAR *et al.*, 1999).

O espectro de dessorção de TPR do óxido nítrico e nitroso da Amostra CA-HNO₃ indicou que uma redução a 300 °C foi suficiente para remover uma grande quantidade das espécies nitrato e nitrito da superfície. Na micrografia eletrônica de transmissão da Amostra Cu/CA-HNO₃ (Figura 13), pode-se detectar a existência de partículas relativamente globulares, sem aglomerações, com distribuição e tamanho médio com domínio entre 5 e 8 nm e boa dispersão do cobre no suporte. Este incremento na dispersão pode ser atribuído à introdução dos grupos funcionais oxigenados pelo tratamento com ácido nítrico. O efeito promocional da superfície funcionalizada pode ser explicado pela interação entre o metal precursor e o estado químico do carvão superficial, durante a impregnação.

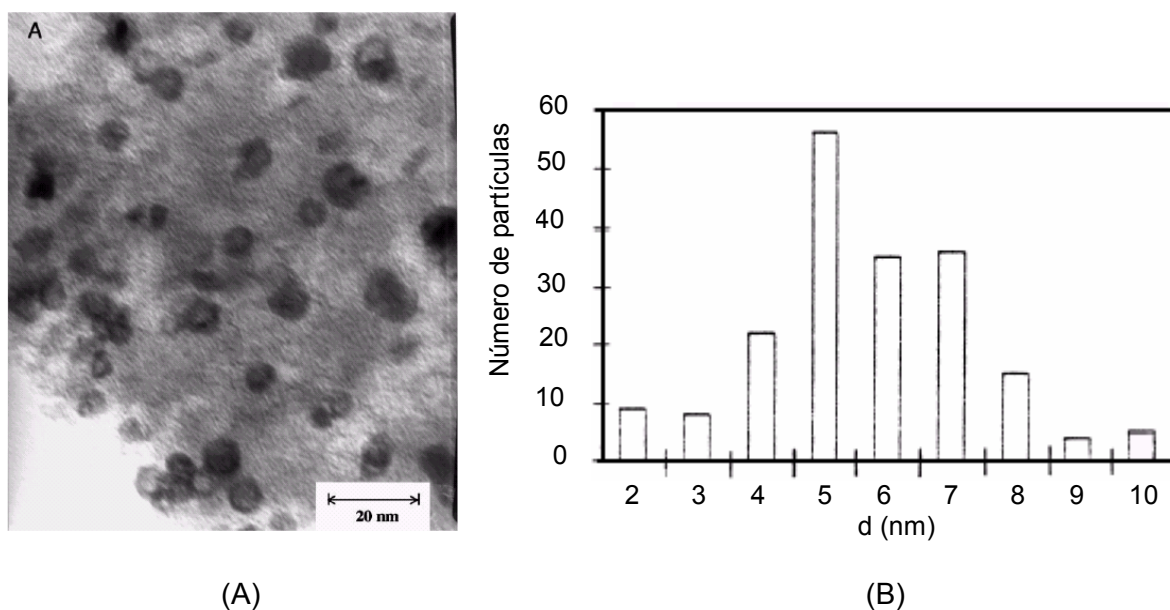


Figura 13. (A) Micrografia Eletrônica de Transmissão da Amostra Cu/AC-HNO₃ após a redução a 300 °C. (B) Correspondente distribuição de tamanho de partículas de cobre (DANDEKAR *et al.*, 1999).

A remoção de grupos ácidos residuais superficiais, durante o tratamento com hidrogênio em altas temperaturas (acima de 304 °C), incrementou a hidrofobicidade do carvão ativado original, levando a uma superfície menos favorável a uma interação com metal na solução aquosa (DANDEKAR *et al.*, 1998). Por outro lado, o tratamento com ácido nítrico facilitou o acesso da solução aquosa precursora na

estrutura interna porosa, resultando numa maior homogeneidade de distribuição e dispersão do cobre. Concluiu-se que os grupos superficiais oxigenados agiam como centros de ancoragem do metal através da formação de alguns tipos de complexos metal-oxigênio (M-O) na extensão externa destes ancoramentos, dependendo da estabilidade dos sítios de ancoramento e das condições de pré-tratamento (RADOVIC e RODRIGUEZ-REINOSO, 1997). A distribuição de cobre oxidado na superfície depende do tipo de carvão usado e o estado mais reduzido do cobre é melhor observado no carvão ativado do que no carvão grafitizado. Este efeito pode ser relacionado com as forças de repulsão eletrostática da superfície da Amostra CA-HNO₃, pois os cristais de cobre na superfície da Amostra CA-HNO₃ estão cercadas por elétrons dos grupos oxigenados. A proximidade entre estes grupos funcionais e os óxidos de cobre dispersos pode incrementar as forças de repulsão eletrostática na superfície do carvão, facilitando a remoção de átomos de oxigênio a partir das camadas de cobre na Amostra CA-HNO₃.

O estudo das propriedades destes catalisadores indicou que a presença de espécies cobre monovalente (Cu⁺) e cobre metálico (Cu) conduzem a uma atividade e estabilidade mais elevadas no material (DANDEKAR *et al.*, 1998). A escolha do suporte, o pré-tratamento e a solução precursora pode conduzir à formação de um catalisador com alta dispersão. Por exemplo, a impregnação de um carvão hidrofóbico com uma solução de acetato de cobre em etanol pode produzir um catalisador com teor de cobre elevado e uma alta dispersão do metal.

2.4 IMPLICAÇÕES DO USO DO CARVÃO ATIVADO POLIMÉRICO UTILIZADOS COMO SUPORTE CATALÍTICO

HU *et al.*(1999) investigaram a preparação, caracterização e a avaliação de um catalisador metálico, constituído por cobre depositado em um precursor de carvão ativado na oxidação de efluentes. O carvão ativado comercial empregado possuía área superficial específica (BET) de 1011 m².g⁻¹, grande quantidade de meso e macroporos e densidade de 500 kg.m⁻³. Neste trabalho, os íons cobre foram adsorvidos numa concentração máxima de 5% m/m pelo carvão. O catalisador foi calcinado em diversas temperaturas e foi observado que o aumento de temperatura de calcinação provocava uma redução da quantidade de cobre imobilizada. Por

outro lado, esta quantidade foi pouco afetada pelo tamanho da partícula ou pelo tempo de calcinação. O metal imobilizado apresentou-se na forma de cobre elementar ou óxido de cobre, estando o primeiro em maior proporção. A análise das isotermas de adsorção do nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostrou que o volume de poros do catalisador diminuiu, devido ao fato do metal proporcionar a cobertura da superfície do poro. O catalisador com cobre mostrou um menor grau de histerese em relação ao carvão ativado sem metal. Foram propostas duas explicações para este fenômeno: (a) a forma irregular do poro que causou histerese pode ter sido suavizada pelo preenchimento da malha pelo cobre e (b) a calcinação do catalisador a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ causou a coalescência dos poros, formando poros maiores em detrimento dos pequenos. O abatimento de carbono orgânico total foi confirmado pela análise do efluente contaminado com fenol, antes e após a reação de oxidação, a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estes experimentos mostraram que o carvão ativado com cobre imobilizado, em variados estados de oxidação, foi bastante eficiente no tratamento deste tipo de efluente.

Outra aplicação do carvão ativado polimérico como catalisador se refere ao processo heterogêneo de fabricação de ácido acético. Os catalisadores usualmente empregados possuem ródio e irídio, que têm custo elevado e o seu reciclo é conduzido com grande dificuldade, pela adição de solução de ácido iodídrico, que causa erosão de partes dos equipamentos (NORIYUKI *et al.*, 2001). Foram sugeridos catalisadores suportados em carvão ativado para essa reação, por serem efetivos e estáveis, com atividade decrescendo na ordem $\text{Ni/C} > \text{Co/C} > \text{Fe/C}$ (FUJIMOTO *et al.*, 1987).

A estrutura morfológica da superfície do suporte do carvão é um importante fator que afeta a atividade do catalisador e, não somente tem grande impacto na dispersão dos centros ativos, como influencia no transporte de calor e massa no processo catalítico (LI *et al.*, 2002). As imagens de microscopia eletrônica de varredura e de força atômica (Figura 14) forneceram uma visão global das pérolas de carvão de PVC. Observa-se uma forma esférica regular e uma fenda uniforme entre as camadas. Nota-se ainda, poros confinados entre as fendas que podem ser consideradas como microreatores. A Figura 15 apresenta detalhes tridimensionais da superfície da pérola, revelando uma estrutura aparentemente desorganizada, em que cada saliência está cercada por depressões de aproximadamente 1 nm (LI *et al.*, 2002).

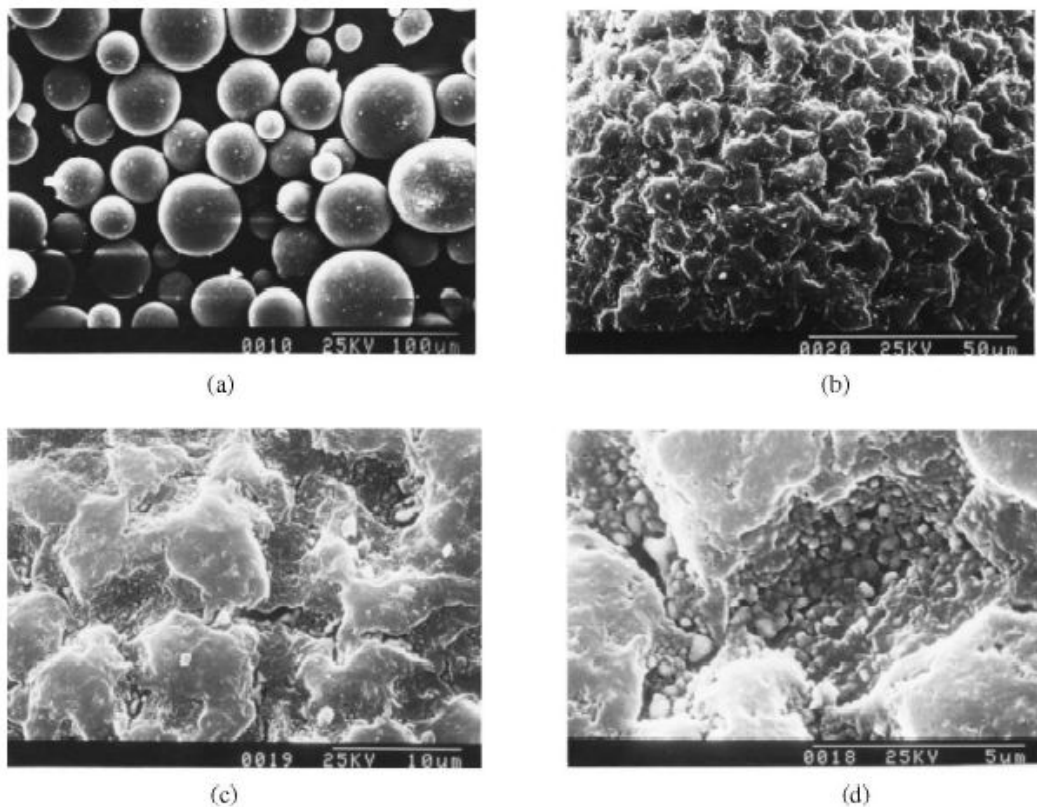


Figura 14 Imagens de microscopia eletrônica de varredura de pérolas de carvão: (a) forma esférica das pérolas; (b e c) morfologia das pérolas; (d) saliências e poros (LI *et al.*, 2002).

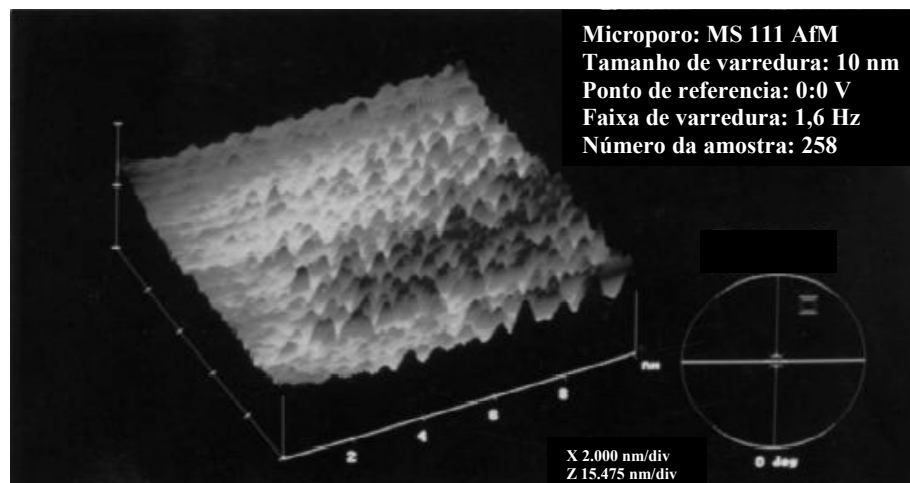


Figura 15. Imagem tridimensional da microscopia de força atômica da superfície das pérolas (LI *et al.*, 2002).

As imagens obtidas com microsonda eletrônica das pérolas do carvão, obtidas por LI *et al.*(2002), mostraram que a morfologia da superfície exerce um efeito importante na dispersão dos cristais de níquel. A Figura 16 mostra que os cristais de níquel na superfície do carvão estão aglomerados. Pode-se perceber uma elevada dispersão e um tamanho uniforme dos cristais do metal na superfície

uniforme. Uma vantagem da superfície uniforme é que ela pode limitar a mobilidade do metal e inibir o crescimento de fases metálicas durante o tratamento térmico. A área superficial específica do suporte, a textura e a porosidade são os principais parâmetros que afetam o crescimento das partículas do metal e a sua redispersão no suporte (BARTHOLOMEW, 2001).

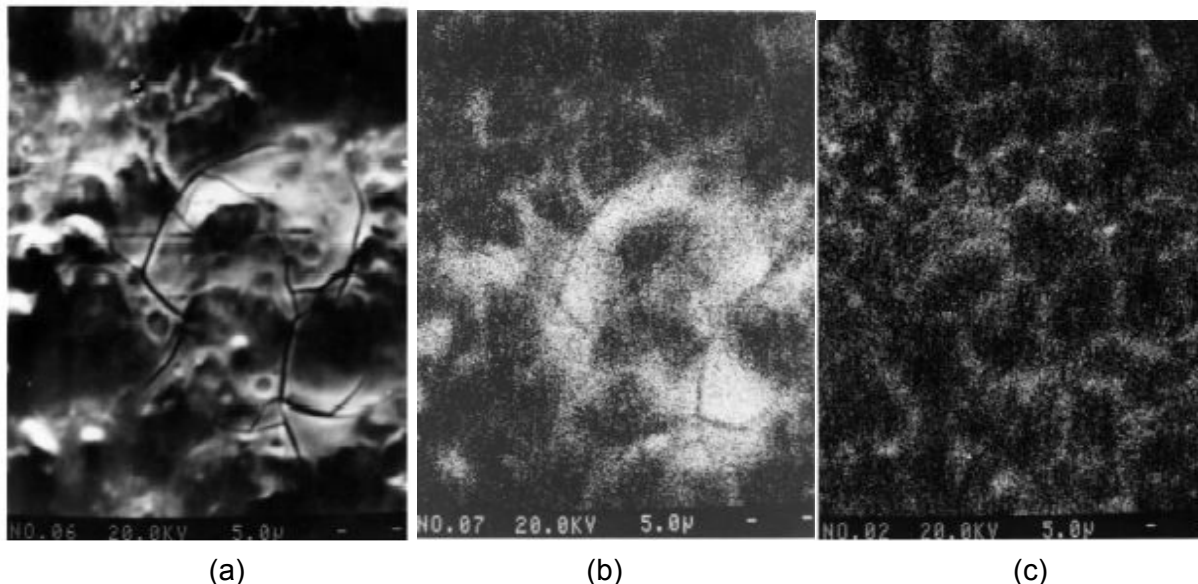


Figura 16. Análise de microsonda de elétrons de cristais de níquel dispersos na superfície da pérola de carvão (LI *et al.*, 2002).

Em outros trabalhos, LI *et al.* (2003) descreveram o emprego de catalisadores de metais do grupo VIII suportados em carvão ativado polimérico, obtido a partir de poli(cloreto de vinila) (PVC). Este material foi caracterizado e testado na reação de carbonilação do metanol em fase vapor, juntamente com o carvão ativado comercial. As pastilhas (*pellets*) de carvão polimérico foram dispersas em soluções metanólicas de níquel, cobalto e ferro. A forma empastilhada e a estrutura microporosa do carvão do PVC se mostraram muito promissoras para a reação de carbonilação do metanol, porque sua textura pode ser controlada na síntese e transmitida para a forma final do catalisador, sem muitas alterações. Após a introdução do sítio metálico ativo e posterior tratamento térmico do catalisador, não houve muita alteração da forma do suporte e nem na distribuição do metal. Os suportes carbonáceos empregados formaram materiais amorfos, com superfícies não uniformes e poros facilmente colapsáveis, o que contribuiu para a sua degradação térmica e sinterização do catalisador metálico no suporte. Apesar disso, o precursor catalítico polimérico de

PVC pôde ser sintetizado por métodos que reduziram estes problemas no material. Os catalisadores de níquel, cobalto e ferro suportados em carvão ativado polimérico (CAP) e carvão ativado comercial, avaliados no reator de leito fixo, apresentaram atividade catalítica decrescendo na ordem: Ni/CAP>Co/CAP>Ni/CA>CoCA. As temperaturas críticas da reação sobre catalisadores de níquel suportado em carvão ativado e de cobalto suportado em carvão ativado foram 200 e 220 °C, respectivamente, ou seja, ao se elevar a temperatura acima destes valores houve perda de atividade catalítica. Porém, nos catalisadores suportados em CAP, não foram detectadas quaisquer temperaturas críticas, indicando que os carvões poliméricos eram termicamente mais estáveis (LI *et al.*, 2003). As energias de ativação aparentes da carbonilação do metanol em fase vapor mostraram que os catalisadores preparados em CA apresentaram valores mais altos que aqueles preparados sobre CAP. Ao se relacionar o tamanho de poro com o desempenho dos catalisadores, pôde-se concluir que este parâmetro afeta diretamente a energia de ativação aparente. A atividade da reação, em relação à razão de átomos metálicos, foi afetada pela estrutura metálica das partículas suportadas. Esta estrutura metálica superficial se refere ao número de coordenação entre os metais ativos, que podem ser modificados pela variação do tamanho da partícula ou pela ligação do metal ativo da partícula com um segundo componente.

2.5 COMPARAÇÃO ENTRE CARVÃO ATIVADO VEGETAL E CARVÃO ATIVADO POLIMÉRICO

O uso de carvão ativado vegetal é bastante atrativo, devido à abundância de sua matéria-prima. Por outro lado, as propriedades apresentadas pelo carvão ativado polimérico são muito mais atrativas em termos de pureza (isento de metais), propriedades mecânicas e químicas, o que tem estimulado o emprego desses materiais em substituição ao carvão ativado vegetal.

Um estudo comparativo entre carvão ativado comercial (CAC), de origem vegetal e o carvão ativado polimérico (CAP), obtido a partir do polímero divinilbenzeno sintetizado pelo processo de polimerização em suspensão, carbonizado sob atmosfera de nitrogênio e ativado com vapor de água, foi realizado por YENISOY-KARAKAS *et al.* (2004). Eles testaram a capacidade adsortiva destes

materiais com butano, iodo, fenol e com bis-2-cloroetil éter. A determinação de grupos funcionais foi realizada empregando-se o método de Boehm (BOEHM, 1966) e a área superficial específica foi determinada pelo método de BET, por adsorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. As isotermas de adsorção de nitrogênio, tanto do carvão ativado comercial como do carvão ativado polimérico, foram do Tipo I, indicando a presença de microporos. Entretanto, o volume de mesoporos do CAP foi maior que a amostra de CAC. Um resumo dos resultados de caracterização dos carvões é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas dos carvões ativados (YENISOY-KARAKAS *et al*, 2004).

PROPRIEDADES	Carvão Ativado Polimérico	Carvão Ativado Comercial
Tamanho de partícula (mm)	0,2-1,2	0,2-0,8
Área superficial específica ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	1160	1170
Dureza (Nm m^{-2})	540	140
Densidade (g cm^{-3})	0,71	0,67
Cinzas (%)	0,10	0,15
Umidade (%)	0,53	0,81
Vol. Mesoporo BJH ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	0,115	0,087
pH	8,05	7,88
Carboxilas (mmol g^{-1})	0,000	0,000
Lactonas (mmol g^{-1})	0,038	0,032
Fenólicos (mmol g^{-1})	0,059	0,090
Acidez (mmol g^{-1})	0,097	0,122
Basicidade (mmol g^{-1})	0,338	0,302

De acordo com esses resultados, os teores de cinzas e umidade foram baixos nas duas amostras. A densidade do CAP foi mais alta, indicando um maior fator de empacotamento, apesar do diâmetro do CAP ser maior, proporcionando maior resistência do material à abrasão, em condições operacionais de arranjo de colunas de adsorção e reatores. As capacidades adsorptivas dos compostos selecionados foram semelhantes (96%-99%) nos dois materiais, no tempo de saturação de 5 h. Os resultados de pH indicaram o caráter básico do sistema, o que é consistente com os grupos funcionais presentes. Os grupos básicos estão ligeiramente em maior

quantidade no CAP, tendo como conseqüência um incremento na adsorção de compostos fenólicos por essa amostra, devido à formação de complexos eletrodadores-receptores, pois os grupos oxigenados básicos agem como doadores e os anéis aromáticos como aceptores elétrons.

2.6 MÉTODOS INDUSTRIAIS DE OBTENÇÃO DO ESTIRENO

O monômero estireno é um dos intermediários químicos mais valiosos e mais utilizados em sínteses orgânicas, devido ao seu emprego como matéria-prima na produção de borrachas sintéticas, plásticos e resinas copoliméricas (LEE 1963; SHREVE e BRINK, 1977; ZHYZENEVSKIV *et al.*, 2000). Diversas vias de obtenção desse produto (YOO, 1996) podem ser empregadas, tanto nas indústrias como em laboratório, destacando-se a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, a alquilação do metanol, seguida de desproporcionamento e degradação do próprio poliestireno reciclado, dentre outros (MIMURA e SAYTO, 2000; LI *et al.*, 2000).

Diferentes companhias aplicam catalisadores diferenciados na reação de desidrogenação do etilbenzeno, com valores variados de rendimento (Geisler *et al.*, 2003), entre elas podem ser citadas: BASF (V-Mg-O, rendimento de 93,0%); ENIT Technologie (V-Mg-O, rendimento de 88,0%) e FINA (V-Na-Ca-Fe-Si-Mg-O, rendimento de 97,0%). Observa-se que a Companhia FINA consegue um maior rendimento a estireno, porém utiliza um catalisador com maior variedade de elementos químicos na sua composição.

O estireno pode ser produzido, principalmente, por dois processos: i) desidrogenação do etilbenzeno e ii) pela epoxidação do propeno com hidroperóxido de etilbenzeno, com catalisador baseado em um complexo de molibdênio. A busca por rotas alternativas de produção do estireno se justifica pela necessidade de reciclagem do reagente, devido aos baixos valores de conversão na reação de desidrogenação do etilbenzeno (limitações termodinâmicas), necessidade de alta razão vapor/hidrocarboneto, elevada endotermicidade da reação e desativação do catalisador num tempo de vida útil de dois anos (CAVANI e TRIFIRÒ, 1995). Muitas alternativas têm sido propostas para dar uma solução para esses problemas, tais como: i) desidrogenação oxidativa, a fim de desenvolver uma reação exotérmica e deslocar completamente o equilíbrio para a formação do produto numa temperatura

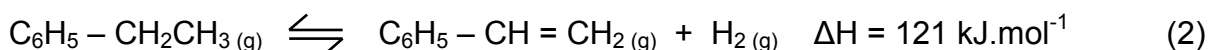
mais baixa; ii) desidrogenação, seguido pela oxidação do hidrogênio, a fim de fornecer o calor da reação e em alguns casos deslocar o equilíbrio da reação e iii) catálise por membrana, a fim de deslocar o equilíbrio e conduzir a reação em temperatura mais baixa (CAVANI e TRIFIRÒ, 1995).

Entre esses processos, a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água é o mais empregado comercialmente, desde a implementação do primeiro processo industrial em 1930. Nesse processo, usa-se um catalisador de óxido de ferro contendo cromo e potássio em presença de grande quantidade de vapor de água. Os principais precursores desse catalisador são hematita e carbonato de potássio, que são misturados e calcinados. Pequenas quantidades de óxido de cromo são adicionadas como promotor estrutural para estabilizar a textura do catalisador e prevenir a sinterização. A promoção do óxido de ferro com o potássio aumenta a reatividade do óxido de ferro e reduz o depósito de compostos carbonáceos superficiais (coque) que desativam o catalisador (OHISHI *et al.*, 2005).

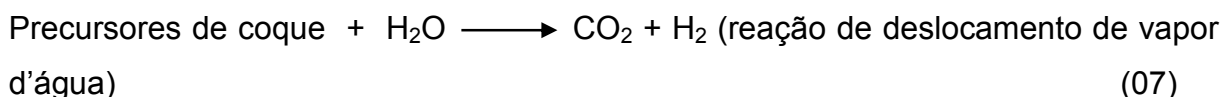
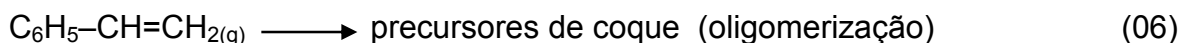
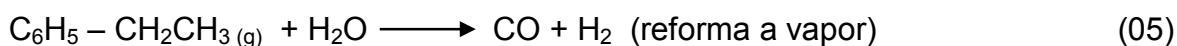
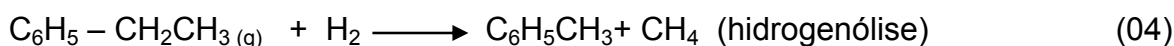
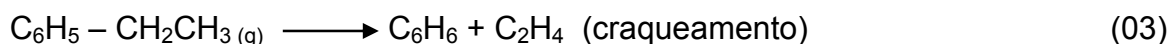
2.6.1 DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO ETILBENZENO PARA A PRODUÇÃO DO ESTIRENO

2.6.1.1 Desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor de água

A principal reação de desidrogenação catalítica de etilbenzeno em presença de vapor d'água é endotérmica e limitada pelo equilíbrio, como mostra a Equação (2) (LEE, 1973).



No processo de desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor, estão envolvidas reações paralelas mostradas pelas Equações Químicas (03) a (08) (CAVANI e TRIFIRÒ, 1995). Algumas delas são termodinamicamente favorecidas por baixas temperaturas, enquanto outras são favorecidas por altas temperaturas.



À medida que o sistema se aproxima do equilíbrio a seletividade a estireno diminui, porém não por causa da ocorrência de reações consecutivas (Equações de 06 a 08) mas devido ao fato de que a formação do estireno é inibida e a taxa da formação de sub-produtos através das rotas paralelas torna-se mais relevante. De fato, em baixas conversões, a seletividade ao estireno se aproxima de 100% com muitas diferentes composições do catalisador. As reações consecutivas (06) e (08) são as principais causadoras da desativação dos catalisadores por depósito de coque, pois é o principal material que isola os sítios ativos do catalisador do substrato da mistura reacional (CAVANI e TRIFIRÒ, 1995).

Diferentes tipos de catalisadores contendo óxidos de ferro e potássio, contendo um ou mais promotores, têm sido utilizados na desidrogenação do etilbenzeno, com razão molar de vapor\hidrocarboneto de 4 até 20 e temperaturas variando entre 540 e 650 °C. O excesso de vapor contribui para o incremento de seletividade, conversão, atividade, aumento da vida útil e estabilidade do catalisador, mas aumenta o custo energético (CAVANI e TRIFIRÒ, 1995). Esses efeitos são conseqüências de (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 aquecido misturado com a carga de alimentação do reator fornece a temperatura ideal para a reação; (iii) o decréscimo da quantidade de coque e de precursor de coque pela reação de reforma a vapor; (iv) o consumo de etilbenzeno e de estireno pela reforma a vapor; (v) o incremento da velocidade de formação da fase ativa ($KFeO_2$) e minimização da razão de desativação nas condições de reação (HIRANO, 1986) e da (vi) interação do vapor com carbonato de potássio formando hidróxido de potássio livre.

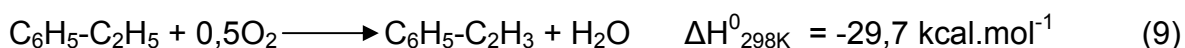
A promoção da reação pelo potássio se deve à formação de dióxido de ferro e potássio ($KFeO_2$) ternário como fase ativa (STOBBE *et al.*, 1992; MUHLER *et al.*, 1990; LUNDIN *et al.*, 1993; COULTER *et al.*, 1995). Essa fase estável, ativa e seletiva parece ser dependente da concentração de íons ferro III e íons potássio com uma razão ótima de 1:1 de $Fe^{3+}K^+$, sob as condições de reação e em baixa razão de vapor\hidrocarboneto. A pequena diferença relativa entre a energia de ativação das amostras de óxido de ferro promovido com potássio (28-36 kcal.mol⁻¹) e não promovido com potássio (39 kcal.mol⁻¹) sugere que os sítios ativos são similares, em ambos os catalisadores e que o potássio apenas incrementa a

estabilidade de sítios ativos na reação catalisada com óxido de ferro (COULTER *et al.*, 1995).

A grande quantidade da energia empregada no processo de desidrogenação catalítica do etilbenzeno, as limitações termodinâmicas e a desativação do catalisador são os principais problemas a serem superados no processo de desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor de água. Uma rota alternativa importante é o uso de dióxido de carbono em vez de vapor de água (CARJA *et al.*, 2003).

2.6.1.2 Desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de oxigênio

A desidrogenação oxidativa do etilbenzeno é baseada na reação mostrada na Equação Química (9) (CAVANI e TRIFIRÒ, 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 completa conversão (>65%) reduz os custos de purificação do produto; por outro lado, uma alta seletividade a estireno (>90%) reduz o desperdício de etilbenzeno e, também, simplifica a remoção de calor da reação e evita um consumo total de oxigênio.

Os altos valores de conversão e seletividade são alcançados quando se estabelece condições ótimas de condução de síntese. Para isso, é necessário entender os mecanismos dessa reação. BELOMESTNYKH *et al.* (1992) propuseram um modelo para as prováveis reações que ocorrem na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de oxigênio, com a maioria dos sub-produtos que ocorrem através das reações laterais de craqueamento e inserção do oxigênio no etilbenzeno e no estireno (Figura 17).

A fim minimizar as reações da inserção do oxigênio e eliminar os problemas que se agravam na presença do oxigênio molecular (mistura inflamável) três tipos de soluções foram propostos: (i) oxidação catalítica na presença de oxigênio molecular e óxidos com média força ácida e com limitada propriedade redox (VRIELAN e MENON, 1991); (ii) oxidação com óxidos do tipo redox na ausência de oxigênio

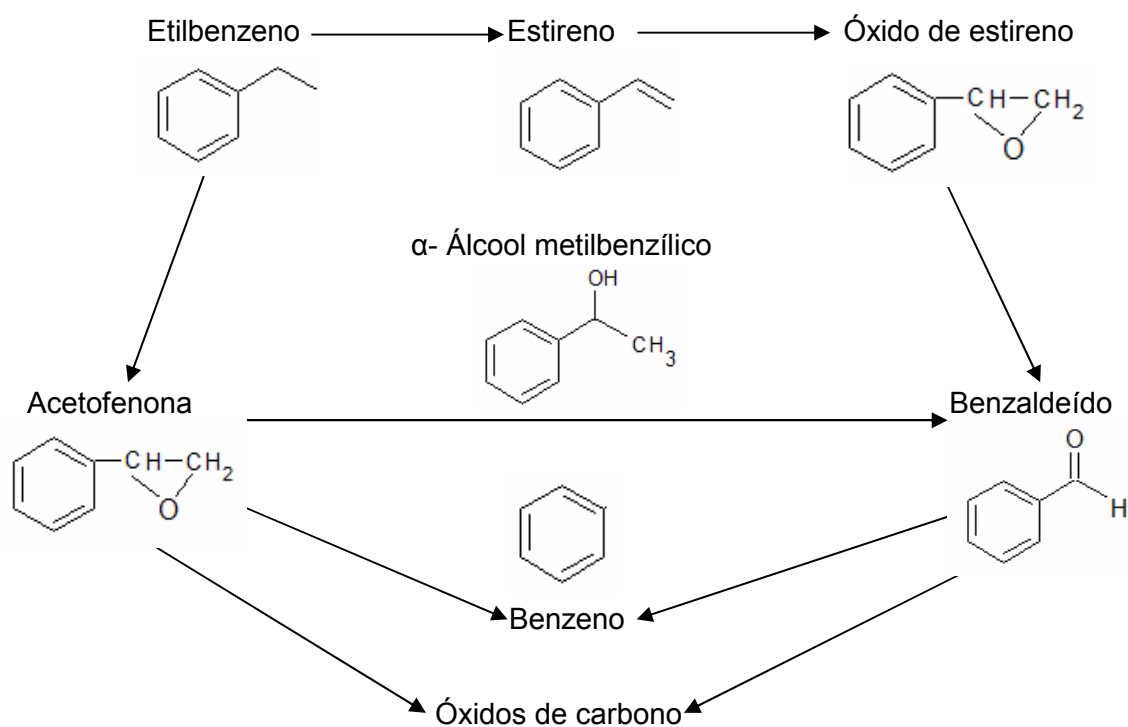


Figura 17 Esquema das prováveis reações que ocorrem na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de oxigênio (CAVANI e TRIFIRÒ, 1995).

molecular (DELORME *et al.*, 1990) e (iii) oxidação eletroquímica (MICHAELS e VAYENAS, 1984).

Esse processo de síntese exige um alto nível de controle operacional, para evitar explosões e catalisadores baseados em óxidos metálicos com média força ácida é de difícil obtenção. Além disso, essa rota de síntese favorece a formação de grandes quantidades de sub-produtos, o que inviabiliza sua utilização no processo industrial de desidrogenação do etilbenzeno.

Muitos pesquisadores têm focado seus esforços em obter catalisadores que viabilizem esse tipo de reação (PEREIRA *et al.*, 2004). Eles constataram que existe uma correlação íntima entre as propriedades texturais dos materiais carbonáceos e a sua atividade na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno. GRUNEWALD e DRAGO (1990), por exemplo, testaram diferentes materiais carbonáceos de variadas texturas e observaram que os catalisadores mais ativos foram aqueles com maiores quantidades de mesoporos e área superficial específica externa. GUERRERO e RODRIGUEZ (1994) usaram dois tipos de carvão ativado, com mesma área superficial específica ($1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e diferentes texturas, um com domínios de microporos e outro com domínio de macroporos, na desidrogenação oxidativa do

etilbenzeno em presença de oxigênio (desidrogenação oxidativa do etilbenzeno). Eles observaram que a atividade da amostra com poros menores foi alta no início da reação, porém decresceu com o tempo, enquanto que com a amostra com poros maiores a atividade aumentou de modo desprezível, desde o início da reação, estabilizando no final. Estes resultados podem ser explicados em termos de deposição de coque, que bloqueia rapidamente os poros menores.

Por outro lado PEREIRA *et al.* (2004) investigaram o efeito dos grupos químicos superficiais na reação de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno e os tratamentos físico-químicos que levavam a alterações texturais no carvão ativado, influenciando no seu desempenho catalítico. Esses autores conduziram um estudo sistemático sobre a influência da textura do carvão ativado na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, empregando uma amostra de carvão ativado comercial modificado de duas maneiras. A primeira sofreu ampliação da sua porosidade por gaseificação e a segunda sofreu bloqueio da sua porosidade por deposição de coque. Eles observaram que todos os materiais conduziram a uma alta conversão nos primeiros minutos, que decresceu na primeira hora e estabilizou após este tempo, devido à deposição de coque na superfície dos catalisadores. Exceto o carvão ativado, os demais catalisadores, após a reação, apresentaram espectros de TPD similares. Estes resultados indicaram que os grupos químicos superficiais foram desenvolvidos durante a reação, pois a atividade catalítica praticamente não variou. A razão pela qual o carvão ativado com área superficial do mesoporo mais elevada não originou materiais com maior quantidade de grupos superficiais é que a área superficial de microporos decresceu e a área superficial de mesoporo aumentou. Os autores também concluíram que, com a redução da área superficial específica e do volume do poro, ocorreu um decréscimo do rendimento a estireno e um aumento de rendimento relativo a monóxido e dióxido de carbono, durante a reação de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno.

2.6.1.3 Desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono

As principais vantagens do uso de dióxido de carbono, na desidrogenação catalítica do etilbenzeno, estão na possibilidade de remoção do hidrogênio produzido

como água, pela reação reversa de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água e na remoção de depósito de coque pelo dióxido de carbono (MAMEDOV e CORBERAN, 1995).

Vários sistemas catalíticos foram pesquisados na reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono (VISLOVSKIY *et al.*, 2002). SAKURAI *et al.* (2000), por exemplo, observaram que o vanádio suportado em carvão ativado exibiu elevada atividade catalítica na reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono. Entretanto, eles sofreram severa desativação devido à deposição de coque.

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 de condensação; traços de metano também foram observados nos produtos gasosos. Todos os catalisadores apresentaram alta seletividade a estireno (>94%), e aquele de V/Al mostraram alto rendimento a estireno inicial (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%.

Diversas pesquisas sobre o uso do dióxido de carbono como um agente de oxidação na desidrogenação do etilbenzeno (HIRANO, 1986 (A); HIRANO, 1986 (B); MATSUI *et al.*, 1991) mostraram seu efeito positivo sobre a reação, usando um catalisador de óxido do ferro suportado em carvão ativado. Este sistema exibiu uma elevada atividade através do ciclo redox entre o óxido do ferro e o metal ferro.

SAKURAI *et al.* (2000) estudaram o catalisador de vanádio suportado em carvão ativado na reação de desidrogenação catalítica de etilbenzeno em presença de dióxido de carbono (DCE). Eles observaram um alto rendimento, conversão e seletividade a estireno, na temperatura de 550 °C, que sofreu um decréscimo a 650 °C. Por outro lado, a ausência de dióxido de carbono incrementou a conversão do etilbenzeno e levou a um decréscimo na seletividade a estireno quando a temperatura foi elevada de 450 °C para 650 °C. Esse fato pode ser atribuído à capacidade do dióxido de carbono suprimir reações laterais na presença de

catalisador de vanádio suportado em carvão ativado e a decomposição térmica do etilbenzeno em altas temperaturas de reação.

Ao combinar o vanádio com o magnésio, para produzir um catalisador de vanadato de magnésio, SAKURAI *et al.* (2002) obtiveram um promissor catalisador para a desidrogenação do etilbenzeno. Eles observaram que o oxigênio, na fase gasosa, é indispensável para a manutenção da atividade catalítica da espécie ativa do vanádio. Entretanto, ele promove a oxidação de alcanos a CO e CO₂. O uso de dióxido de carbono como diluente possibilitou a redução da energia de ativação do processo com aumento da seletividade. Eles observaram também que catalisadores de óxido de vanádio/óxido de magnésio, em presença de dióxido de carbono, apresentavam um rendimento 2,5 vezes maior do que na ausência de dióxido de carbono a 550 °C, isto levou à conclusão de que a fase ativa parece ser o metavanadato de magnésio (Mg₃V₂O₈) disperso em óxido de magnésio.

Outros sistemas catalíticos têm sido testados na reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono (VILOSVSKIY *et al.*, 2002). SUGINO *et al.* (1995) realizaram estudos da reação de desidrogenação do etilbenzeno, sobre um catalisador de ferro suportado em carvão ativado, co-impregnado com um metal alcalino (lítio, sódio e potássio) e um metal alcalino terroso (bário e cálcio) e posterior evaporação da solução aquosa do sal do metal. Uma elevada conversão foi observada e pôde ser determinada uma ordem de atividade desses metais na formação do estireno: Li>Na>Ca>Ba>K. Essa ordem é determinada pela ligação dos metais com o ferro em função do decréscimo do raio iônico.

Metais podem ser adsorvidos em carvão ativado, proveniente de materiais poliméricos, obtendo-se catalisadores suportados que apresentem elevada atividade catalítica em reações químicas, produzindo produtos com alto valor agregado e com energético de produção menor e mais atrativo.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PROCEDÊNCIA DOS MATERIAIS UTILIZADOS

- Ácido clorídrico – Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.; P. A.
- Ácido nítrico – Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.; P. A.
- Ácido sulfúrico – Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.; P. A.
- Biftalato de potássio – Quimibrás Indústrias Químicas S. A.; P. A.
- Cloreto de sódio – VETEC Química Fina Ltda.; P. A.
- Dicloroetano – VETEC Química Fina Ltda.; P. A.
- Divinilbenzeno – Nitriflex S. A. Indústria e Comércio. Grau de pureza comercial.
- Estireno – Nitriflex S. A. Indústria e Comércio e Coremal. Grau de pureza comercial.
- Etanol – Cruzeiro Indústria Química e Farmacêutica S. A. Grau de pureza comercial.
- Etanol – Quimex; P. A.
- Etilbenzeno – VETEC Química Fina Ltda.; P. A.
- Fenolftaleína – E. Merck A. G.; P. A.
- Gelatina – Otker Produtos Alimentícios Ltda. Grau de pureza comercial.
- Heptano – VETEC Química Fina Ltda.; P. A.
- Hidróxido de sódio – VETEC Química Fina Ltda.; P. A.
- Hidroxietilcelulose – Fluka Chemie AG; P.A.
- Nitrato de cobre tri-hidratado – VETEC Química Fina Ltda.; P. A.
- Peróxido de benzoíla – VETEC Química Fina Ltda.; P. A.
- Tolueno – VETEC Química Fina Ltda.; P. A.
- Nitrato de magnésio hexa-hidratado - VETEC Química Fina Ltda.; P. A.
- Nitrogênio gasoso – White Martins 5.0 Analítico
- Oxigênio gasoso – White Martins 4.0 Analítico

O divinilbenzeno e o estireno foram destilados a vácuo, enquanto os demais reagentes e solventes foram utilizados como recebidos.

3.2 EQUIPAMENTOS

- Agitador magnético Fisatom, modelo 753A;
- Agitador mecânico RW 20 DZM.n Ika Labortechnik JANKE & KUNKEL GMB & CO. KG;
- Analisador automático de adsorção física de nitrogênio Micromeritics, modelo ASAP 2010;
- Balança Termogravimétrica TGA/DTA Mettler Toledo, modelo 851E;
- Balança analítica Shimadzu, modelo Libor AEG-220G com precisão de décimo de milésimo de grama;
- Banho ultratermostatizado Marconi;
- Bomba de vácuo Edwards dois estágios;
- Difratorômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD6000 com radiação $K\alpha_{Cu}=0,1541$ nm;
- Espectrômetro de absorção atômica em chama Perkin-Elmer 306;
- Mufla de aquecimento Marconi;
- Espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho, Bomem Michelson MB-Series Hartmann & Braun,
- Microscópio ótico Olympus System modelo BX40.
- Microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM 6360LV
- Equipamento LECO modelo CS-200,

3.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

O copolímero baseado em estireno (Sty) e divinilbenzeno (DVB) foi preparado através de polimerização em suspensão, em três sínteses distintas para a obtenção de materiais com diferentes texturas. As resinas secas foram sulfonadas e suas capacidades de troca iônica foram determinadas por titulação ácido-base. Foram

adsorvidos íons cobre II numa parte dos polímeros sulfonados promovendo-se posteriormente sua calcinação, carbonização e ativação com nitrogênio saturado com vapor d'água. Outras amostras do polímero sulfonado foram calcinadas, carbonizadas, ativadas e funcionalizadas por oxidação com ácido nítrico e por uma mistura de oxigênio e nitrogênio gasoso sob aquecimento. Em seguida, promoveu-se a adsorção de íons cobre e magnésio nas amostras funcionalizadas. Essas etapas estão mostradas no fluxograma do procedimento da Figura 18.

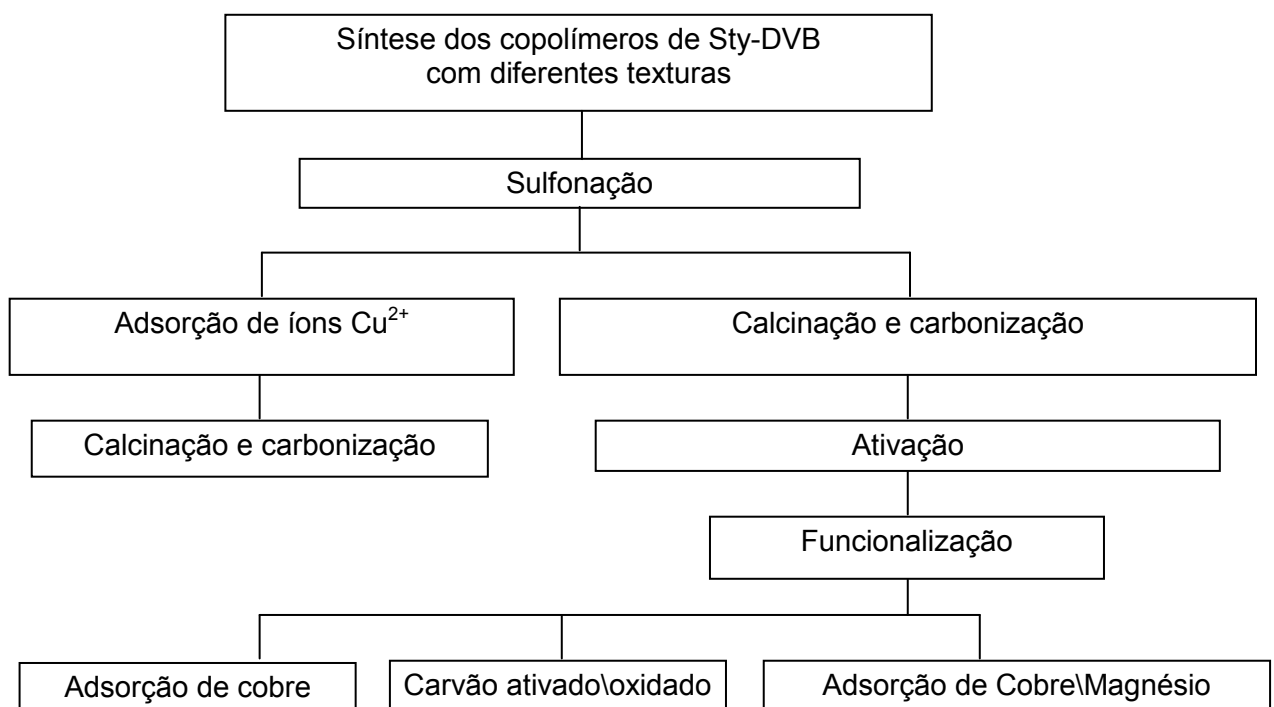


Figura 18. Fluxograma mostrando as etapas de síntese das amostras obtidas.

3.3.1 Síntese do copolímero estireno – divinilbenzeno

O copolímero baseado em estireno (Sty) e divinilbenzeno (DVB) foi sintetizado através de polimerização em suspensão aquosa na presença de um diluente inerte. Na síntese, foi utilizado um balão de fundo redondo, provido de agitador mecânico, borbulhador de nitrogênio, condensador de refluxo e termômetro (Figura 19). A síntese do copolímero foi feita pela mistura da fase orgânica com a fase aquosa.

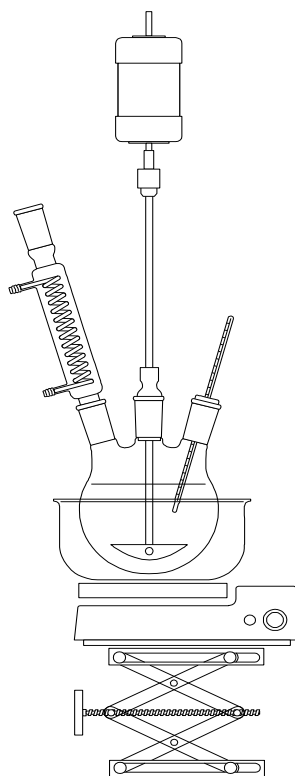


Figura 19. Esquema de aparelhagem utilizada na síntese do suporte catalítico.

Foram realizadas três sínteses distintas, para a obtenção de materiais com diferentes texturas. A fase aquosa dessas sínteses foi idêntica, só havendo diferença na formulação da fase orgânica.

3.3.1.1 *Preparação da fase aquosa*

A partir de uma fase aquosa com volume total de 400 mL, com exemplo, podem-se preparar os substratos e reagentes da reação com as devidas proporções. Vale ressaltar que antes de se preparar a fase aquosa deve-se calcular a fase orgânica para que se conheça o volume de fase aquosa necessária, porém deve-se preparar, inicialmente, a fase aquosa, pois é a mais demorada. A fase aquosa é composta do agente de suspensão, uma mistura de gelatina e hidroxietilcelulose e cloreto de sódio (peso de 2,40 g, correspondente a 0,6% m/v da fase aquosa). O cloreto de sódio foi utilizado para reduzir a solubilidade dos

monômeros na fase aquosa, enquanto que o agente de suspensão serve para manter a suspensão estável e, então, sua completa dissolução é de fundamental importância. O agente de suspensão é adsorvido na superfície das gotas do monômero, formando uma barreira contra a sua coalescência durante a polimerização.

A gelatina e a hidroxietilcelulose foram solubilizadas separadamente. A gelatina (0,12% da fase aquosa – 0,48 g) foi solubilizada a 50 °C, sob agitação magnética. A hidroxietilcelulose (0,45% da fase aquosa – 1,80 g) foi solubilizada à temperatura ambiente, também sob agitação magnética. Uma solução límpida de hidroxietilcelulose foi obtida em aproximadamente 60 min, mas essa solução ainda não foi adequada para estabilizar a suspensão. A viscosidade dessa dispersão aumentou com o tempo até atingir um valor máximo, quando a dissolução se completou (aproximadamente 24 h após a adição do polímero à água). Neste processo, procurou-se evitar: (i) aquecer a solução de hidroxietilcelulose e (ii) adicionar rapidamente as partículas de hidroxietilcelulose à água para que não ocorresse a formação de géis insolúveis. Após a dissolução da gelatina e do hidroxietilcelulose, as duas frações foram misturadas e o cloreto de sódio foi adicionado à suspensão resultante, completando-se o volume da fase aquosa com água para o volume final de 400 mL, de acordo com a razão fase aquosa/fase orgânica (4:1 v/v) em cada síntese do copolímero.

3.3.1.2 Preparo das fases orgânicas

3.3.1.2.1 Copolímero estireno – divinilbenzeno com razão molar 78/22 (Amostra R4)

Para que se possam calcular os volumes correspondentes dos monômeros utilizados na síntese, devem-se conhecer suas densidades e massas molares (estireno: $d_4^{20} = 0,9060$, massa molar = 104,15 u.m.a.; divinilbenzeno: $d_4^{20} = 0,9294$, massa molar = 130,19 u.m.a). Tomou-se como base de cálculo o volume de fase orgânica de 100,00 mL. Inicialmente, os monômeros foram misturados numa percentagem molar de estireno (Sty) e divinilbenzeno (DVB) de 78% e 22%, o que

corresponde a volumes de Sty e DVB de 29,45 mL (0,250 mol) e 10,55 mL (0,0753 mol), respectivamente. O peróxido de benzoíla foi dissolvido na mistura de Sty e DVB a 25 °C, sob agitação magnética. A concentração do peróxido de benzoíla (massa molar = 242,23 u.m.a.) foi de 1%, em relação ao número total de mols de monômeros, ou seja, 0,003317 mol ou 0,7880 g de peróxido de benzoíla. Em seguida foi adicionada a mistura diluente, constituída de tolueno e heptano, com 150% do volume da solução de monômeros (60,00 mL). A proporção de tolueno e heptano foi de 1:6 (v/v), logo, 8,60 mL de tolueno para 51,40 mL de heptano. A agitação foi mantida constante por 30 min, para completar a homogeneização. Esta amostra foi identificada como R4.

3.3.1.2.2 Copolímero estireno – divinilbenzeno com razão molar 70/30 (Amostra R2)

Neste caso, os monômeros foram misturados numa percentagem molar de estireno (Sty) e divinilbenzeno (DVB) de 70% (42,00 mL) e 30% (20,51 mL), respectivamente. O peróxido de benzoíla (peso = 1,2397 g) foi dissolvido na mistura de Sty e DVB a 25 °C, sob agitação magnética. A concentração do peróxido de benzoíla foi de 1%, em relação ao número total de mols de monômeros. Em seguida, foi adicionado o diluente (tolueno), com 60% do volume da solução de monômeros (volume de 37,51 mL). Tomou-se como base de cálculo o volume de fase orgânica de 100,00 mL. A agitação foi mantida constante por 30 min, para completar a homogeneização. Esta amostra foi identificada como R2.

3.3.1.2.3 Copolímero estireno – divinilbenzeno com razão molar 15/85 (Amostra R02)

Para se obter o copolímero de estireno-DVB com larga distribuição de poros, misturou-se, inicialmente, os monômeros numa percentagem molar de estireno (Sty) e divinilbenzeno (DVB) de 15% (4,76 mL) e 85% (35,24 mL), respectivamente. O peróxido de benzoíla (peso = 0,7098 g) foi dissolvido na mistura de Sty e DVB a 25 °C, sob agitação magnética. A concentração do peróxido de benzoíla foi de 1% em

relação ao número total de mols de monômeros. Em seguida, foi adicionada a mistura diluente, constituída de tolueno (10,00 mL) e heptano (50,00 mL), com 150% do volume da solução de monômeros. A proporção de tolueno e heptano foi de 1:6 (v/v). Tomou-se como base de cálculo o volume de fase orgânica de 100,00 mL. A agitação foi mantida constante por 30 min, para completar a homogeneização. Esta amostra foi identificada como R02.

As proporções empregadas na mistura de monômeros na fase orgânica dos copolímeros com diferentes texturas, e os respectivos nomes das amostras, são mostradas na Tabela 02.

Tabela 02. Composições das misturas de monômeros na fase orgânica empregadas na obtenção das resinas.

Amostras	Sty (%mol)	DVB (%mol)	Tol/Heptano (v/v)
R4	78	22	1:6
R02	15	85	1:6
R2	70	30	Apenas tolueno

3.3.1.3 Polimerização dos monômeros

O procedimento de polimerização foi o mesmo em todas as sínteses. A fase orgânica foi adicionada a um balão de três bocas, contendo a fase aquosa sob agitação a 500 rpm e a 25 °C, equipado com agitador magnético, condensador de refluxo, borbulhador de nitrogênio e termômetro. A suspensão foi, então, mantida sob agitação constante por 10 min, à temperatura ambiente. A mistura reacional foi, então, aquecida a 60 °C, sob agitação por 24 h, resfriada à temperatura ambiente e as pérolas do copolímero foram separadas por filtração a vácuo.

3.3.1.4 Purificação dos copolímeros obtidos

As suspensões dos copolímeros sintetizados (R2, R4 e R02) foram transferidos para um béquer contendo água destilada, com duas vezes o volume de

suspensão de copolímero. A mistura foi agitada e aquecida a 50 °C, por 1 h e filtrada, ainda quente. Em seguida, foi transferida para um béquer contendo etanol (volume igual a duas vezes o volume da resina). A mistura foi aquecida a 50 °C por 1 h e, em seguida, filtrada a quente. A operação foi repetida até que o solvente filtrado fosse completamente solubilizado em água, isto é, livre de monômeros residuais e diluentes. Após esse procedimento de purificação, a resina foi seca em estufa a 70 °C por 24 h para, então, ser classificada granulometricamente em um conjunto de peneiras, sendo utilizada a fração de maior rendimento (125 a 250 µm).

3.3.2 Sulfonação dos copolímeros estireno – divinilbenzeno

As resinas secas foram transferidas para béqueres contendo ácido sulfúrico concentrado, com um volume igual a quinze vezes a massa da resina (1 g de copolímero/15 cm³ de ácido sulfúrico). As misturas foram, então, aquecidas e mantidas na temperatura de 70 °C. Após 30 min foi adicionado, a cada mistura, dicloroetano em um volume igual a três vezes a massa da resina, mantendo-se a temperatura constante durante o tempo de reação (3:30 h). Após a reação, a resina foi lavada com a solução mãe, diluída com 2% de água destilada. A proporção de diluição foi aumentada gradativamente para 5, 10, 20, 30%, até atingir 100% de diluição, ou seja, até atingir pH da água destilada. As amostras sulfonadas foram identificadas com uma letra S após seu nome.

3.3.3 Adsorção de íons Cu²⁺

3.3.3.1 Determinação da capacidade de troca iônica do copolímero estireno – divinilbenzeno sulfonado

A capacidade de troca iônica das resinas sulfonadas foi determinada através de adaptação do método utilizado por WARSHAWKY e STRIKOVSKY (1997). A resina foi coberta com uma solução de ácido nítrico na concentração de 1,0 mol.L⁻¹, permanecendo em repouso por um período de 3 h. Em seguida, as resinas foram lavadas com água deionizada para retirar o excesso de ácido nítrico. Uma

quantidade de 0,2 g de cada resina úmida foi pesada e colocada na estufa a 70 °C até peso constante para determinar a massa da resina seca. Outra quantidade de 0,5 g de cada resina úmida foi pesada e mantida em contato com 100,0 mL de solução 0,1 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio por 24 h. Após este período, retirou-se três alíquotas de 20,00 mL da solução sobrenadante de hidróxido de sódio, de cada amostra e titulou-se com uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico, previamente padronizado.

A capacidade de troca iônica foi calculada pela Equação 10:

$$\text{C.T.I.} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times [\text{NaOH}] - 5,0 \times V_{\text{HCl}} \times [\text{HCl}]}{\% \text{ de sólido} \times \text{massa da resina úmida}} \times 100 \quad (10)$$

em que :

V_{NaOH} : Volume da solução de hidróxido de sódio mantida em contato com a resina;

V_{HCl} : Volume de ácido clorídrico gasto na titulação.

$[\text{NaOH}]$: Concentração da solução de hidróxido de sódio

$[\text{HCl}]$: Concentração da solução de ácido clorídrico

% de sólido : $\frac{\text{massa da resina seca}}{\text{massa da resina úmida}} \times 100$

3.3.3.2 Adsorção do metal na resina

A adsorção dos íons cobre II (Cu²⁺), provenientes de uma solução de nitrato de cobre tri-hidratado (Cu(NO₃)₂.3H₂O) 0,047 mol.L⁻¹, nas resinas foi realizada através do processo de batelada. Os íons Cu²⁺, na concentração de 0,047 mol.L⁻¹, foram adsorvidos nos copolímeros Sty-DVB sulfonados, com volumes calculados com excesso de 1,2 vezes, a partir da respectivas capacidades de troca, ou seja, para cada 7,0 g das Amostras R02S e R2S foram colocados 43,79 mL e 36,61 mL de solução de Cu²⁺ 0,047 mol.L⁻¹, respectivamente. As adsorções foram realizadas em erlenmeyers de 125 mL, contendo os copolímeros sulfonados e solução de Cu²⁺, sob agitação mecânica, a 25 °C por 24 h. As soluções iniciais e as soluções

sobrenadantes foram analisadas pela técnica de espectrometria de absorção atômica e as quantidades dos íons metálicos retidos nos copolímeros Sty-DVB sulfonados foram calculadas por diferença.

Em outro procedimento, o copolímero Sty-DVD sulfonado R02S foi disperso em soluções de íons Cu^{2+} em duas concentrações distintas (0,157 e 0,236 mol.L⁻¹), preparadas a partir de soluções aquosas de nitrato de cobre tri-hidratado nas concentrações de 0,157 e 0,236 mol.L⁻¹. Os volumes das soluções foram calculados com base no valor da capacidade de troca iônica de 1,0 g de resina, equivalente à proporção de 0,8 (5,4 mL) e 1,5 (10,1 mL), respectivamente. O valor da capacidade de troca iônica foi de 4,5 mmol.g⁻¹, determinado por titulação ácido-base. Nestes experimentos, usou-se o mesmo procedimento descrito anteriormente. As amostras contendo cobre foram identificadas com a letra C.

3.3.4 Calcinação e carbonização dos copolímeros

As amostras dos copolímeros Sty-DVB dos tipos R2 e R02; sulfonados (R4S, R2S e R02S) e com Cu^{2+} adsorvido numa proporção de 5,0g de resinas sulfonadas/36,0 mL da solução 0,047 mol.L⁻¹ de íons Cu^{2+} (R2SC e R02SC), foram aquecidas a 250 °C, sob fluxo de ar, por 2 h, para a eliminação da água intersticial e eliminação de monômeros (Oliveira, 2005). Os copolímeros sulfonados (R2S e R02S), aquecidos a 250 °C, geraram as Amostras, R2SC25 e R02SC25. Após o aquecimento a 250 °C, os sólidos foram carbonizados a 900 °C sob fluxo de nitrogênio (20 mL.min⁻¹), por 3 h, gerando as Amostras R2SC9 e R02SC9. Os aquecimentos foram conduzidos numa taxa de 10 °C.min⁻¹, intercalados com resfriamentos à temperatura ambiente.

3.3.5 Ativação das amostras carbonizadas

Os copolímeros sulfonados (Amostras R02S e R2S) foram ativados a 800 °C, sob fluxo ascendente de nitrogênio (20 mL.min⁻¹) saturado com vapor d'água, por 2 h, numa cela de ativação de quartzo. Nesse processo, foram obtidas as Amostras R02S9A e R2S9A, obtidas a partir dos copolímeros sulfonados R02S e R2S,

respectivamente. Os aquecimentos foram conduzidos numa taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e intercalados com resfriamentos à temperatura ambiente.

A Amostra R02S9 foi também ativada na mesma condição, porém durante 4 h, obtendo-se a Amostra R02S9A4. Visando a aumentar as propriedades adsorptivas do carvão, utilizou-se o processo de ativação com duração de 4 h, porém essa condição de ativação representa um elevado consumo energético, logo priorizou-se a ativação por 2 h.

3.3.6 Funcionalização do carvão ativado polimérico sem metal adsorvido

3.3.6.1 Oxidação do carvão ativado polimérico com ácido nítrico

Uma massa de 4 g da Amostra R02S9A sofreu três oxidações sucessivas com ácido nítrico, com duração de 3,5 h cada etapa. Nas duas primeiras oxidações, usou-se 100 mL de soluções de ácido nítrico $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sob refluxo. Na terceira oxidação, usou-se 100 mL de uma solução de ácido nítrico $7,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sob refluxo. A amostra foi identificada como CAN. Os materiais foram filtrados, lavados com água destilada até pH neutro e secos a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.6.2 Oxidação com mistura de oxigênio e nitrogênio gasoso (O_2/N_2)

Neste procedimento, 1 g da Amostra R02S9A foi aquecida a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob fluxo de $\text{O}_2(5\%)/\text{N}_2$, por 2 h. Esta amostra foi denominada de CON1.

Em um outro processo de oxidação, 1 g da amostra R02S9A sofreu quatro oxidações sucessivas a 600, 700, 800 $^{\circ}\text{C}$ (sob fluxo de $5\%\text{O}_2/\text{N}_2$) e a 800 $^{\circ}\text{C}$ (sob fluxo de $10\%\text{O}_2/\text{N}_2$). Todos os aquecimentos foram conduzidas com temperatura programada por 2 h e intercalados com resfriamentos até à temperatura ambiente. Essa amostra foi identificada como CON2.

Outra amostra, denominada de CON, foi obtida quando 1 g da amostra R02S9A foi aquecida a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob fluxo de $\text{O}_2(5\%)/\text{N}_2$ por 2 h.

As amostras oxidadas nessas diferentes condições foram, em seguida, fervidas em água por 2 h, para eliminar cinzas, e secas a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 4 h.

3.3.6.3 Oxidação do carvão ativado polimérico com solução de permanganato de potássio

O carvão ativado polimérico (R02S9A) foi disperso em uma solução de 0,5 mol.L⁻¹ de permanganato de potássio, acidificada com uma solução de ácido nítrico 0,2 mol.L⁻¹ até pH 2, numa proporção de 20,0 mL de solução de permanganato de potássio por grama de carvão. A mistura reacional foi submetida a um refluxo, por 3h. Em seguida, o carvão oxidado foi filtrado em funil sinterizado, lavado com água deionizada e seco a 110 °C. A amostra obtida foi denominada COPK.

3.3.7 Adsorção de íons cobre nas amostras de carvão ativado polimérico funcionalizado

Nesse processo, 1 g das Amostras CAN e CON1 foram dispersas em 12,5 e 4,5 mL de solução de nitrato de cobre trihidratado (1,5 mol L⁻¹ de Cu²⁺), respectivamente. Após 24 h, os sistemas foram filtrados e os sólidos lavados com água, secos a 110 °C e aquecidos a 250 °C em ar atmosférico, por 2 h. As amostras foram chamadas de CAN-C e CON1-C, respectivamente.

Cerca de 1,0 g da Amostra CON2 foi dispersa em 19,0 mL de uma solução de nitrato de cobre trihidratado (0,74 mol.L⁻¹ de Cu²⁺). Após 3 h, o sistema foi filtrado e a amostra lavada com água. O sólido obtido foi seco a 110 °C e denominado CON2-C74. O procedimento foi repetido usando-se a mesma massa de amostra CON2 e uma solução 1,48 mol.L⁻¹ de cobre, obtendo-se a Amostra CON2-C148 (Oliveira, 2005).

A massa de 1,0 g da Amostra CON foi dispersa em 20,00 mL de uma solução de nitrato de cobre trihidratado (0,20 mol.L⁻¹). Após 24 h, a amostra foi filtrada e lavada com água. O sólido foi seco a 110 °C e denominado CON-C. A adsorção foi promovida com solução menos concentrada com o objetivo de adsorver menos cobre, evitando assim o craqueamento do etilbenzeno.

3.3.8 Relação das amostras obtidas

A relação das amostras obtidas em cada etapa está mostrada na Tabela 3.

Tabela 03. Relação de amostras obtidas na síntese dos catalisadores

Amostra	Descrição
R4	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (78/22) aprox. = 4, sulfonado..
R2	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (70/30) aprox. = 2.
R02	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (15/85) aprox. = 0,2.
R4S	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (78/22) aprox. = 4, sulfonado.
R2S	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (70/30) aprox. = 2, sulfonado.
R02S	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (15/85) aprox. = 0,2, sulfonado.
R4SC	Copolímero razão molar Sty/DVB (78/22) aprox.=4, sulfonado, Cu ²⁺ adsorvido.
R2SC	Copolímero razão molar Sty/DVB (70/30) aprox. = 2, sulfonado, Cu ²⁺ adsorvido.
R02SC	Copolímero razão molar Sty/DVB (15/85) aprox.=0,2, sulfonado, Cu ²⁺ adsorvido.
R4C25	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (78/22) aprox. = 4, com Cu ²⁺ adsorvido, aquecido a 250 °C.
R2C25	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (70/30) aprox. = 2, Cu ²⁺ adsorvido, aquecido a 250 °C.
R02C25	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (15/85) aprox. = 0,2, Cu ²⁺ adsorvido, aquecido a 250 °C.
R4SC9	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (78/22) aprox. = 4, sulfonado, com Cu ²⁺ adsorvido, aquecido a 250 °C, carbonizado a 900 °C.
R2SC9	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (70/30) aprox. = 2, sulfonado, Cu ²⁺ adsorvido, aquecido a 250 °C, carbonizado a 900 °C.
R02SC9	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (15/85) aprox. = 0,2, sulfonado, com Cu ²⁺ adsorvido, aquecido a 250 °C, carbonizado a 900 °C.
R2S9	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (70/30) aprox. = 2, sulfonado, aquecido a 250 °C, carbonizado a 900 °C.
R02S9	Copolímero sulfonado R02S calcinado a 250°C por 2 h, carbonizado a 900 °C.
R2S9A	Copolímero razão molar (%) Sty/DVB (70/30) aprox. = 2, sulfonado, aquecido a 250 °C, carbonizado a 900 °C, ativado a 800 °C.
R02S9A	R02S calcinado a 250°C, carbonizado a 900 °C, ativado a 800 °C, 2h.
R02S9A4	R02S calcinado a 250°C, carbonizado a 900 °C, ativado a 800 °C por 4h.
CAN	R02S9A duas primeiras oxidações com ácido nítrico 5 mol.L ⁻¹ , 3,5 h; terceira com 100 mL de solução de ácido nítrico 7,5 mol.L ⁻¹ , 3,5 h, sob refluxo.
CON1	R02S calcinado a 250°C, carbonizado a 900 °C, ativado a 800 °C, oxidado a 800°C com O ₂ (5%)/N ₂ por 2 h.
CON2	R02S calcinado a 250°C, carbonizado a 900 °C, ativado a 800 °C, quatro oxidações a 600, 700, 800 °C (5%O ₂ /N ₂) e a 800 °C (10%O ₂ /N ₂).
CON	R02S calcinado a 250°C, carbonizado a 900 °C, ativado a 800 °C, aquecido a 600 °C com O ₂ (5%)/N ₂ .
CON-C	CON disperso em 20,0 mL de solução de íons Cu ²⁺ (0,20 mol L ⁻¹) por 24h, secada a 110°C.
COPK	R02S calcinado a 250°C, carbonizado a 900 °C, ativado a 800 °C, oxidado com solução de 0,5 mol.L ⁻¹ de permanganato de potássio.
CAN-C	CAN disperso em 12,5 mL de uma solução de íons Cu ²⁺ (1,5 mol L ⁻¹), secado e aquecido a 250 °C.
CON1-C	CON1 disperso em 4,5 mL de uma solução de íons Cu ²⁺ (1,5 mol L ⁻¹), secado e aquecido a 250 °C.
CON2-C74	CON2 disperso em 19,0 mL de uma solução de íons Cu ²⁺ (0,74 mol L ⁻¹) por 3h e secado a 110 °C.
CON2-C148	CON2 disperso em 19,0 mL de uma solução de íons Cu ²⁺ (1,48 mol L ⁻¹) por 3h, secado a 110 °C.
CON-CM	Amostra CON com Cu ²⁺ e Mg ²⁺ adsorvidos.
CON-CMN	CON com Cu ²⁺ e Mg ²⁺ , lavado com hidróxido de sódio.

3.3.9 Adsorção de íons cobre e magnésio nas amostras de carvão ativado polimérico funcionalizado

A co-adsorção de íons Cu^{2+} e Mg^{2+} pela Amostra CON foi realizada pela sua dispersão (1,0 g) em 3 mL de uma solução de etanol a 15% em água, para diminuir suas propriedades hidrofóbicas. Em seguida, adicionou-se, simultaneamente, gota a gota e sob agitação, 20 mL de uma solução de nitrato de cobre tri-hidratado ($0,20 \text{ mol.L}^{-1}$) e 17 mL de uma solução nitrato de magnésio hexa-hidratado ($0,04 \text{ mol.L}^{-1}$). A amostra foi mantida sob agitação por 24 h à temperatura ambiente e, em seguida, filtrada, lavada com água deionizada e seca a $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Essa amostra foi denominada CON-CM. Foi pesado 3,30 g desse material e disperso em 25 mL de uma solução de hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), para neutralizar os sítios ácidos residuais. Após a neutralização, o sólido foi filtrado, lavado até pH da água deionizada (pH 6,0) e seco em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$. A amostra obtida foi chamada de CON-CMN.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.4.1 Análise química dos metais nos catalisadores

As concentrações de cobre e magnésio nos catalisadores, antes e após a desidrogenação do etilbenzeno, foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica, em um equipamento Perkin-Elmer 306. A dissolução das amostras foi conduzida aquecendo-se 0,01 g dos sólidos até à ebulição, em 3 mL de ácido clorídrico concentrado, até à redução deste volume para 1 mL e filtração do sólido residual. A solução filtrada foi transferida para um balão volumétrico e avolumada para 100,00 mL com água destilada, para a leitura da concentração dos metais no espectrofotômetro.

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

Na obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras de copolímeros, copolímeros sulfonados e dos carvões ativados, antes e após a oxidação, foi utilizado um equipamento Bomem Michelson MB-Series Hartmann & Braun. Os copolímeros foram secos a 70 °C, por 24 h. Em seguida, cerca de 3 mg dos copolímeros foram diluídos em aproximadamente 60 mg de brometo de potássio, previamente seco a 150 °C, por 12 h e triturado até à completa pulverização. Em seguida, as amostras de copolímeros foram prensadas em forma de pastilha sob pressão de 394,2 kgf/cm², durante 5 min. Para as amostras de copolímeros, antes e após a sulfonação, foi utilizada a técnica de FTIR. Os espectros de reflectância das amostras carbonizadas, ativadas e funcionalizadas por oxidação foram obtidos com o uso do acessório do tipo DRIFT (reflectância difusa com transformada de Fourier). Os espectros foram obtidos com 148 aquisições de varredura e resolução de 4 cm⁻¹.

3.4.3 Caracterização morfológica das amostras obtidas

A avaliação qualitativa da sua estrutura morfológica das resinas purificadas, das amostras de carvão ativado e oxidado e daqueles com metais adsorvidos, foram caracterizadas com o auxílio de um microscópio ótico Olympus System modelo BX40. As amostras secas foram dispostas em lâminas de vidro e posicionadas no campo ótico das lentes objetivas.

3.4.4 Determinação da acidez pela titulação de Boehm

O método de Boehm (BOEHM, 1966) foi utilizado para confirmar, juntamente com os espectros de FTIR, os grupos funcionais ácidos oxigenados (lactônicos, carboxílicos e fenólicos) obtidos com a oxidação do carvão ativado. Nesse experimento, uma massa de 0,500 g das Amostras R02S9A e CON1 foi dispersa em 25,00 mL de solução de hidróxido de sódio (0,05 mol.L⁻¹), por 48 h. Após esse

tempo, retirou-se três alíquotas de 10,00 mL do sobrenadante e titulou-se com solução de ácido clorídrico (0,05 mol.L⁻¹). Todas as soluções empregadas foram previamente padronizadas.

3.4.5 Determinação da porosidade e área superficial específica

A porosidade e a área superficial específica (BET), das amostras submetidas às etapas antes e após a reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno, foram medidas por adsorção de nitrogênio a -196 °C, em um analisador automático de adsorção física Micromeritics, modelo ASAP 2010. Foi utilizada uma massa de 0,2 a 0,3 g de amostra em cada análise. Após a remoção da água presente nos poros das amostras, utilizando aquecimento com vácuo, adsorveu-se nitrogênio gasoso, para a determinação da isoterma de adsorção/dessorção.

A área superficial específica foi calculada com o auxílio da equação de BET (Equação 11) (Webb; Orr, 1997).

$$\frac{P}{a(P_0 - P)} = \frac{1}{a_m C} + \left(\frac{C-1}{a_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \right) \quad (11)$$

em que:

a = quantidade de nitrogênio adsorvido à temperatura T (mmol g⁻¹);

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

P₀ = pressão de saturação do nitrogênio líquido;

P = pressão atmosférica reduzida;

C = constante do sistema.

A isoterma de dessorção foi utilizada para calcular a distribuição de tamanho de poro dos macroporos e mesoporos, através do modelo matemático de Barret-Joyner-Halenda (BJH). Os volumes de microporo ($V_{mic.}$) e de mesoporos ($V_{mes.}$) foram calculados pelo método de *t-plot* e pelo método de BJH, respectivamente. A área superficial específica foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller model (BET) usando os dados de adsorção, numa faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,2 (WEBB e ORR, 1997).

3.4.6 Difração de raios X

A estrutura cristalina do suporte e dos metais, nas amostras, foi caracterizada pela técnica de difração de raios X em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD6000. A amostra foi colocada em porta amostra de vidro e levada ao equipamento, que foi ajustado para varrer numa faixa de 2θ de 10° a 80° . O comprimento de onda da radiação X usada foi de 0,1541 nm, o que corresponde à emissão $K\alpha$ de um alvo de cobre ($K\alpha Cu$).

3.4.7 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise por energia dispersiva de raio X

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por energia dispersiva (EDS) foram realizadas com o equipamento Jeol JSM 6360LV. As microesferas das amostras foram fixadas no suporte de carbono com cola de carbono e cobertas com “*sputtering*” de ouro.

O equipamento pertence ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (Campinas, SP).

3.4.8 Termogravimetria e análise térmica diferencial

As transformações químicas durante a carbonização e estabilidade térmica dos materiais foram avaliadas através de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), obtidas em um equipamento TGA/DTA 851E da Mettler Toledo, em atmosfera de nitrogênio, numa faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, taxa de aquecimento 5 °C.min⁻¹ e massa de 5 mg.

3.4.9 Decomposição termoprogramada

Pesou-se 0,10 g de cada amostra, previamente seca em estufa a 110 °C por 12 h, colocando-as em um forno com temperatura programada de 25 °C a 1050 °C e rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Manteve-se a atmosfera do forno sob fluxo de hélio (50 mL.min⁻¹) e os gases produzidos foram analisados por um detector de condutividade térmica. As curvas de TPD foram normalizadas para que os resultados pudessem ser comparáveis. Essas análises foram realizadas na Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción-Chile, onde o aparelho foi construído.

3.4.10 Análise dos teores de enxofre e carbono

A determinação do teor de enxofre e de carbono foi realizada num equipamento LECO modelo CS-200, com um forno de indução. A detecção dos elementos foi conduzida por células de infravermelho para detecção de carbono e enxofre. Empregou-se, aproximadamente, 30 mg de amostra, que foi adicionada a um cadinho de cerâmica, juntamente com 1,25 g do fundente Lecocel, à base de tungstênio, para auxiliar a combustão da amostra e 0,70 g do acelerador (*“iron chip”*). O enxofre foi determinado na forma de dióxido de enxofre e o carbono na forma de dióxido de carbono.

3.4.11. Avaliação dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno com de dióxido de carbono

A avaliação dos catalisadores foi conduzida em um microreator de leito fixo com 0,300 g das amostras. O esquema do teste microcatalítico empregado na avaliação dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono, está representado na Figura 20. A reação foi conduzida a 400, 500 e 600 °C, 1 atm de pressão e uma razão molar de dióxido de carbono/etilbenzeno de 10.

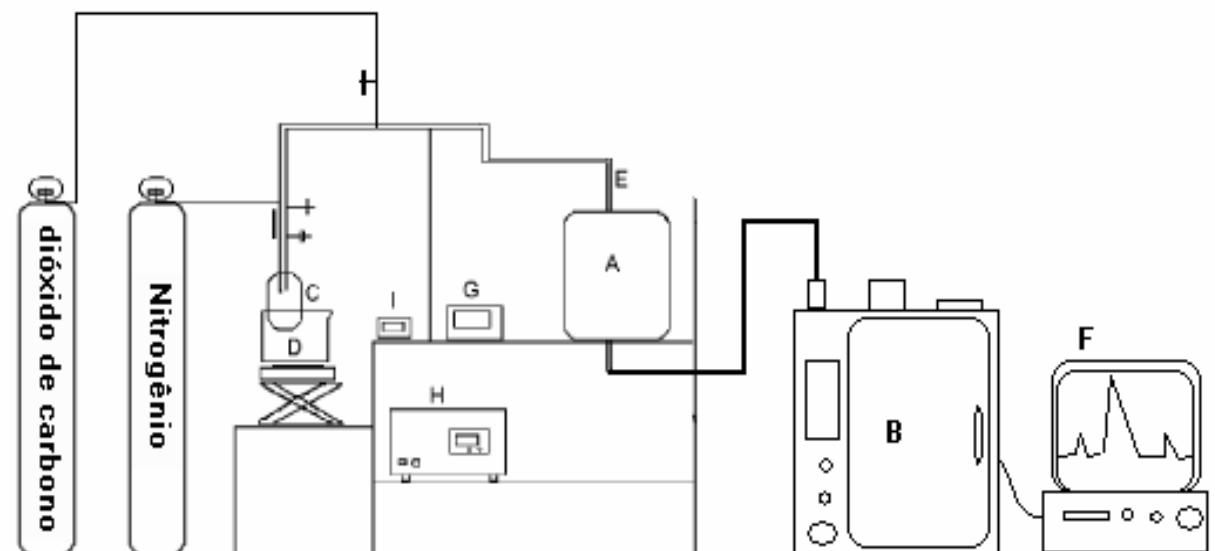


Figura 20. Esquema do teste microcatalítico empregado na avaliação dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono, em que A= forno; B= cromatógrafo a gás; C= saturador; D= banho de óleo; E= reator; F= computador integrador; G= indicador da temperatura do forno; H = controlador da temperatura do forno; I= indicador de temperatura do saturador.

Inicialmente, o reator contendo o catalisador foi aquecido sob fluxo de nitrogênio até à temperatura de reação. O fluxo de nitrogênio foi, então, desviado para o saturador, alinhado com uma câmara de mistura de dióxido de carbono e

direcionado para o reator. A mistura reacional foi obtida pela passagem da corrente de nitrogênio ($75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) através do saturador contendo etilbenzeno a $77 \text{ }^\circ\text{C}$ e, em seguida, para a câmara, onde foi misturado com dióxido de carbono. Após 1 h de reação, o efluente gasoso formado foi continuamente monitorado, coletando-se amostras em intervalos de 30 min, por 6 h. As amostras foram recolhidas em linha por injeção automática no cromatógrafo gasoso Varian 3600-CX contendo uma coluna capilar FFAP $50 \text{ m} \times 0,2 \text{ mm} \times 0,33 \text{ }\mu\text{m}$ e um detector de ionização em chama, operando nas seguintes condições: temperatura da coluna= $80 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura do detector= $150 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura do injetor= $250 \text{ }^\circ\text{C}$, a vazão do gás de arraste (hidrogênio)= $30 \text{ mL}/\text{min}$. As condições de reação foram ajustadas de modo a eliminar limites difusionais e obter conversões de 10% com o catalisador comercial.

A conversão e seletividade a estireno foram calculadas de acordo com as Equações 12 e 13, respectivamente.

$$\text{Conversão} = \frac{\%_{\text{EBe}} - \%_{\text{EB}}}{\%_{\text{EBe}}} \times 100 \quad (12)$$

$$\text{Seletividade a estireno} = \frac{\%_{\text{Sty}}}{(\%_{\text{EBe}} - \%_{\text{EB}})} \times 100 \quad (13)$$

$$\text{Seletividade a benzeno} = \frac{\%_{\text{Bz}}}{(\%_{\text{EBe}} - \%_{\text{EB}})} \times 100 \quad (14)$$

$$\text{Seletividade a tolueno} = \frac{\%_{\text{Tol}}}{(\%_{\text{EBe}} - \%_{\text{EB}})} \times 100 \quad (15)$$

em que:

$\%_{EB}$ é a porcentagem de etilbenzeno que entra no reator antes da reação.

$\%_{EB}$ é a porcentagem de etilbenzeno que não reage durante a reação.

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

$\%_{Bz}$ é a porcentagem de benzeno da corrente de saída do reator.

$\%_{Tol}$ é a porcentagem de tolueno da corrente de saída do reator.

4.0 RESULTADOS

4.1 CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DO COPOLÍMERO ESTIRENO – DIVINILBENZENO (Sty-DVB)

A Figura 21 mostra imagens representativas, obtidas por microscopia óptica, das microesferas do copolímero estireno – divinilbenzeno com diferentes proporções de monômeros Sty/DVB (Amostra R02: 15/85 e Amostra R2: 70/30). Observa-se que as microesferas da Amostra R02 têm aparência opaca e branca, típica de resinas com poros não interligados e formato esférico de tamanhos distintos, apresentando aquelas de tamanho médio presentes em maior quantidade (50%). A análise quantitativa das micrografias mostra que cerca de 10% de pérolas do copolímero R02 estão rompidas. Entretanto, aquelas de tamanho médio estão íntegras em sua maioria. Por outro lado, as esferas da Amostra R2 são translúcidas e esbranquiçadas devido à sua estrutura mais reticulada e sem poros. A Amostra R4, com proporção de Sty/DVB de 78/22, apresentou um aspecto similar à Amostra R02.

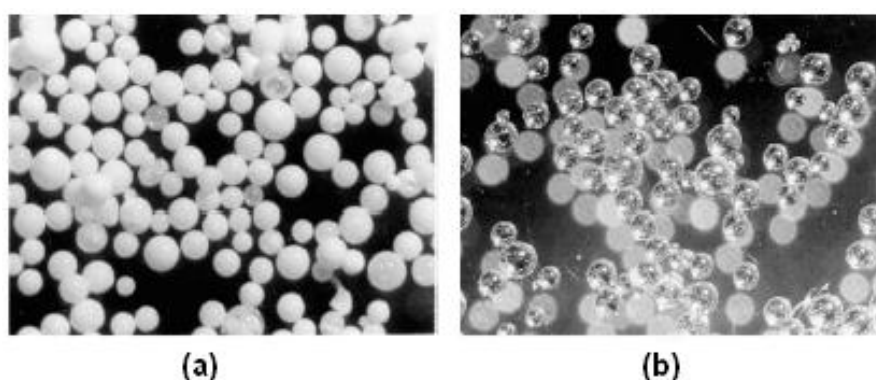


Figura 21. Micrografia óptica (aumento de 40 vezes) das microesferas do copolímero estireno – divinilbenzeno (a) Amostra R02 (razão molar de Sty/DVB 15/85) e (b) Amostra R2 (razão molar Sty/DVB 70/30).

O espectro de FTIR da Amostra R02 (Figura 22) apresentou bandas de absorção na região do infravermelho que caracterizam este composto. Foram observadas absorções em 3058 cm^{-1} e 1601 cm^{-1} , correspondentes à deformação axial das ligações de C-H de compostos aromáticos e C=C do anel aromático, respectivamente, e bandas em 2851 cm^{-1} e 2922 cm^{-1} referentes ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H do grupo CH_2 , respectivamente. Notou-se, ainda, a presença de bandas devido à deformação angular da ligação C-H do alceno (1492 a 1451 cm^{-1}) e do alceno (1068 a 1028 cm^{-1}) no plano, além de uma absorção em 697 cm^{-1} atribuída à deformação angular da ligação $=\text{CH}$ fora do plano.

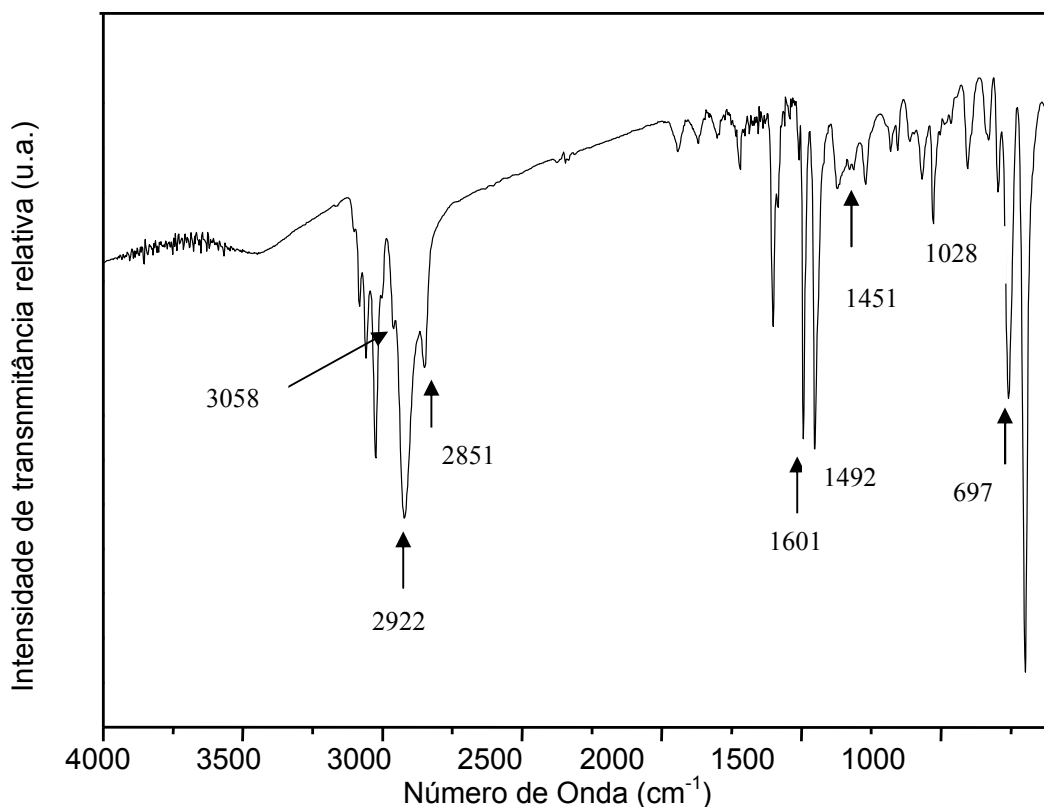


Figura 22. Espectro de FTIR da Amostra R02 (razão molar Sty-DVB = 15/85).

Após o peneiramento, as Amostras R2, R02 e R4 apresentaram uma distribuição granulométrica com maior rendimento na faixa de 125 a 250 μm , como mostra a Tabela 04.

Tabela 04. Distribuição granulométrica das Amostras R2, R02 e R4 com diferentes proporções de monômeros Sty/DVB (70/30, 15/85 e 78/22, respectivamente).

	Faixa de Distribuição (μm)	Massa obtida (g)	Rendimento (%)
R2	< 90	1,620	2,05
	90 – 125	2,333	2,95
	125 – 250	68,580	86,87
	250 – 500	6,420	8,13
	Total	78,953	100,00
R02	< 90	6,046	7,08
	90 – 125	7,234	8,47
	125 – 250	69,570	81,45
	250 – 500	2,561	3,00
	Total	85,411	100,00
R4	< 90	4,772	6,36
	90 – 125	6,546	8,73
	125 – 250	59,737	79,67
	250 – 500	3,931	5,24
	Total	74,986	100,00

Na Tabela 05 são apresentadas as características texturais dos copolímeros precursores sintetizados. As microesferas da Amostra R02 apresentaram área superficial específica e volume de poros mais elevados do que as demais resinas. Tal comportamento já era esperado, devido às características da síntese do copolímero, que promove maior grau de reticulação ao copolímero, devido à maior concentração de DVB (Sty/DVB = 15/85). Por outro lado, as microesferas da Amostra R2 apresentaram baixa área superficial específica.

Tabela 05. Propriedades texturais das microesferas do copolímero estireno – divinilbenzeno R02, R4 e R2 com razões molares dos monômeros Sty/DVB 15/85, 78/22 e 70/30, respectivamente.

Amostras	Sg ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de poro BJH ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poro (nm)
R02	531	1,084	11,52
R4	59	0,315	21,31
R2	1	0,001	7,30

As isotermas das amostras obtidas estão representadas nas Figuras 23 a 25. As isotermas das Amostras R4 e R02 foram identificadas como típicas de materiais macroporosos e mesoporosos com microporos associados, em que pode ocorrer adsorção em multicamadas ou condensação capilar (Tipo II ou IV). A malha de histerese é caracterizada por dois ramos quase paralelos, cujo comportamento é associado a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenados regularmente. O formato da histerese é semelhante nas curvas das duas amostras, sendo que o volume de nitrogênio adsorvido é maior na Amostra R02 (razão Sty/DVB = 15/85), coadunando com os valores de volume de poro das amostras. Segundo a IUPAC, as histereses apresentadas são do Tipo H1 que caracteriza sólidos com poros de formato cilíndrico ou com partículas de tamanho uniforme e distribuição estreita de poros. A Amostra R2 apresentou uma isoterma com comportamento atípico, devido às suas propriedades de reduzido volume de poro e baixa área superficial específica. Sua malha de histerese é caracterizada por dois ramos assimétricos relativamente à vertical e associada a diferentes mecanismos de condensação e evaporação (FIGUEIREDO e ÓRFÃO, 2001).

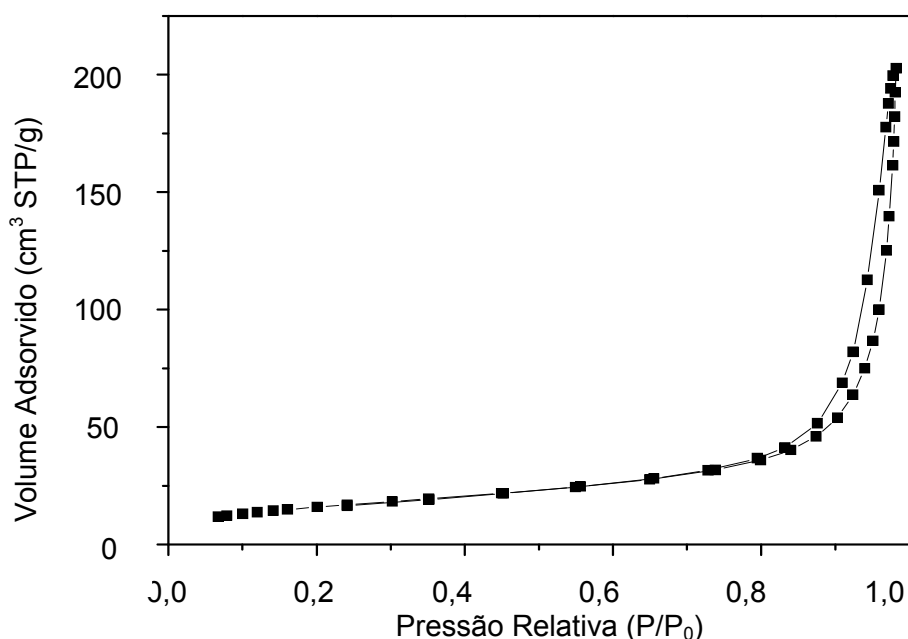


Figura 23. Isotermas de sorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ da Amostra R4 (com 78% de estireno e 22% de divinilbenzeno).

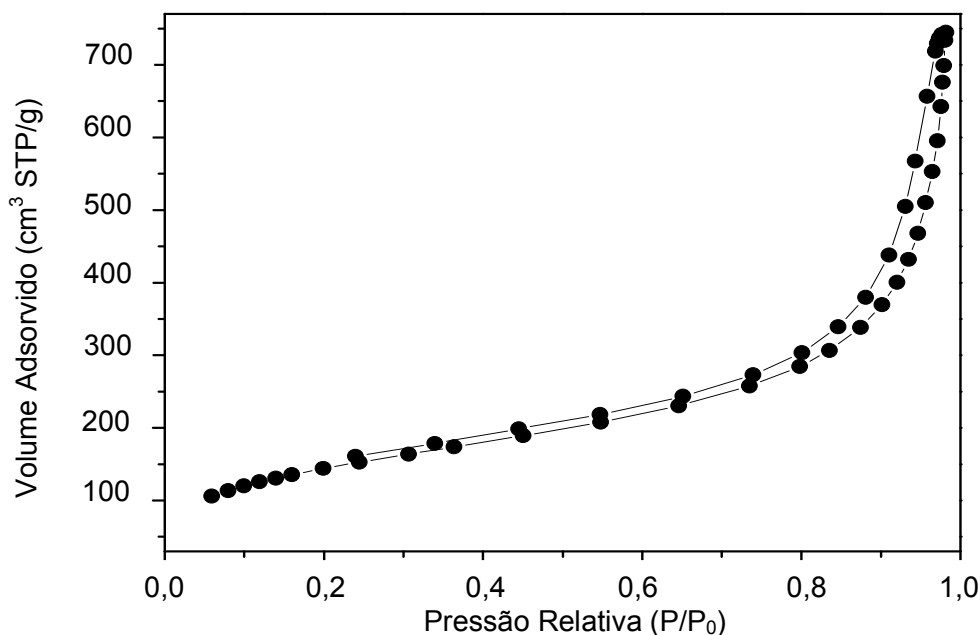


Figura 24. Isotermas de sorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ da Amostra R02 (com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno).

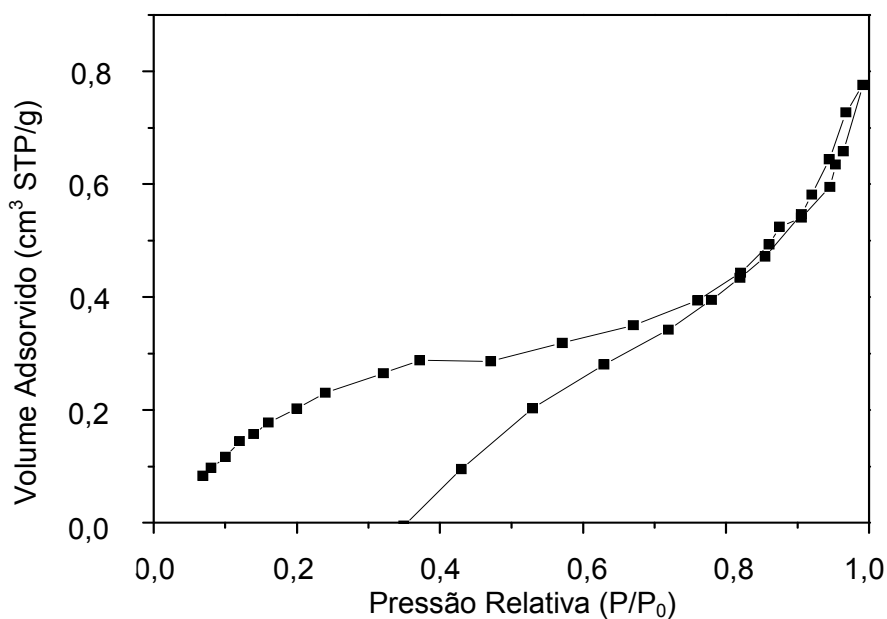


Figura 25. Isotermas de sorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ da Amostra R2 (com 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno).

4.2 CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DOS COPOLÍMEROS STY-DVB SULFONADOS

As resinas utilizadas na sulfonação foram selecionadas numa faixa de tamanho de partícula entre 125 a 250 μm , por apresentar maior rendimento na síntese. A Figura 26 mostra as imagens representativas de vários campos ópticos

das microesferas das Amostras R02S e R2S (com razão molar Sty/DVB = 15/85 e 70/30, respectivamente). A imagem da resina sulfonada R4S (razão molar Sty/DVB = 78/22) foi semelhante à da Amostra R02S. A aparência opaca da Amostra R02S indica a presença de macro e mesoporos dispostos numa estrutura mal organizada; observa-se, também, que não há muitas esferas rompidas e que o formato esférico foi mantido. De cor parda e translúcida, o copolímero R2 sulfonado (R2S) apresentou uma superfície com reflexão luminosa e aparente difração, com aproximadamente 20% das esferas rompidas, de acordo com a análise visual de vários campos de observação, sendo a maioria das esferas de tamanho relativamente pequeno. As amostras apresentaram distribuição de tamanho e morfologia semelhantes àqueles do polímero não sulfonado, indicando que o processo de sulfonação, apesar de agressivo, pouco comprometeu a integridade das esferas.

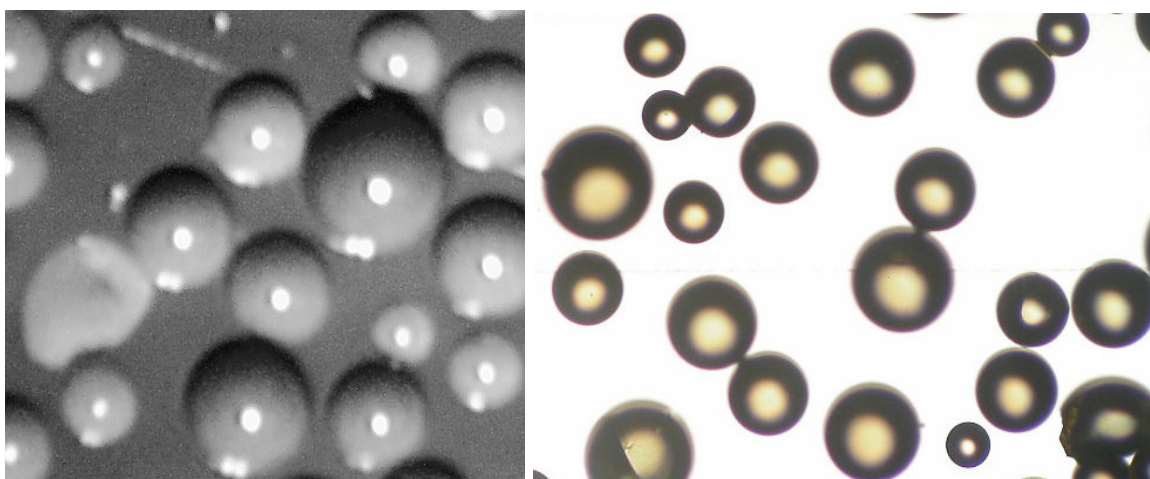


Figura 26. Micrografia óptica de microesferas dos copolímeros estireno – divinilbenzeno sulfonados (a) R02S (razão molar Sty/DVB = 15/85) e (b) R2S (razão molar Sty/DVB = 70/30).

O espectro de FTIR dos copolímeros sulfonados apresentaram bandas características do copolímero Sty-DVB (Figura 22) e bandas em 3427 cm^{-1} correspondentes ao estiramento da ligação OH do grupo hidrofílico $-\text{SO}_3\text{H}$ e ao estiramento simétrico de ligação $-\text{S}=\text{O}$ em 1217 a 1162 cm^{-1} (REZENDE *et al.*, 2005). A Figura 27 mostra um espectro de FTIR típico de copolímero Sty-DVB sulfonado.

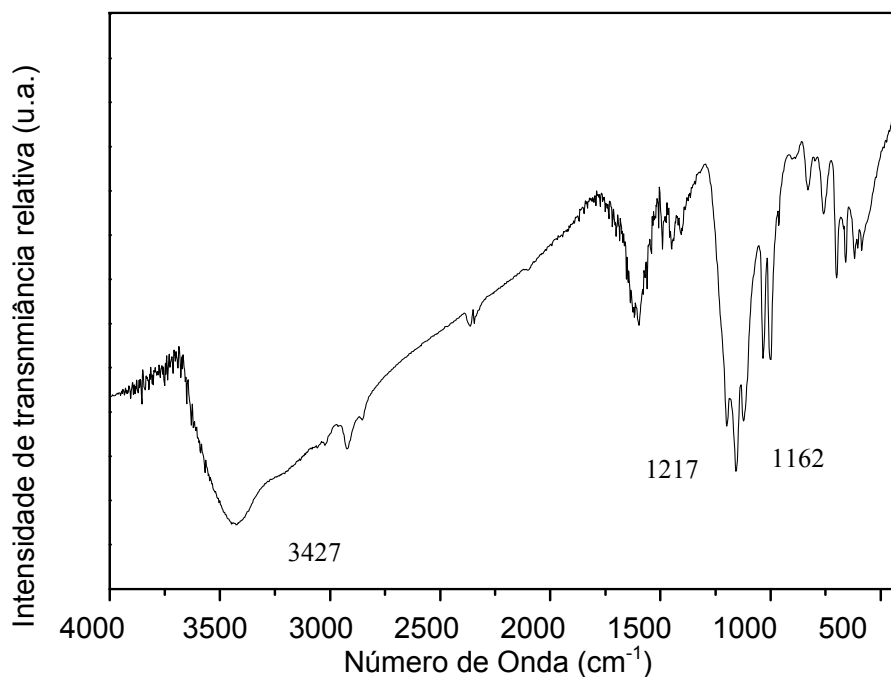


Figura 27. Espectro de FTIR do copolímero com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, sulfonado (Amostra R02S).

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, da resina sintetizada com diferentes proporções de estireno e divinilbenzeno e sulfonadas (R02S e R2S), são mostradas nas Figuras 28 e 29. A Amostra R02S apresentou uma isoterma típica de material macroporoso e mesoporoso com microporos associados (Tipo II ou IV) e a resina R2S apresentou isotermas do Tipo III, com uma malha de histerese típica de materiais não porosos onde a adsorção ocorre na superfície externa do material. Este comportamento foi semelhante ao seu precursor R2 que apresentou baixa área superficial específica e reduzido volume de poro. As curvas de sorção da Amostra R4S apresentaram perfis similares que aqueles da Amostra R02S.

Segundo a classificação da IUPAC, a Amostra R02S apresentou histerese do Tipo H1 que é característica de sólidos com poros cilíndricos, semelhante ao copolímero não sulfonado (R02). Comparando as isotermas dos copolímeros, antes e após a sulfonação, pode-se perceber que o processo de sulfonação não as alterou significativamente, ou seja, as Amostras R02 e R02S apresentaram isotermas do Tipo II ou IV e histereses do Tipo H1. Por outro lado, as Amostras R2 e R2S apresentaram isotermas com comportamento atípico, devido às suas propriedades de reduzido volume de poro e baixa área superficial específica, com malhas de histerese caracterizadas por dois ramos de isoterma assimétricos.

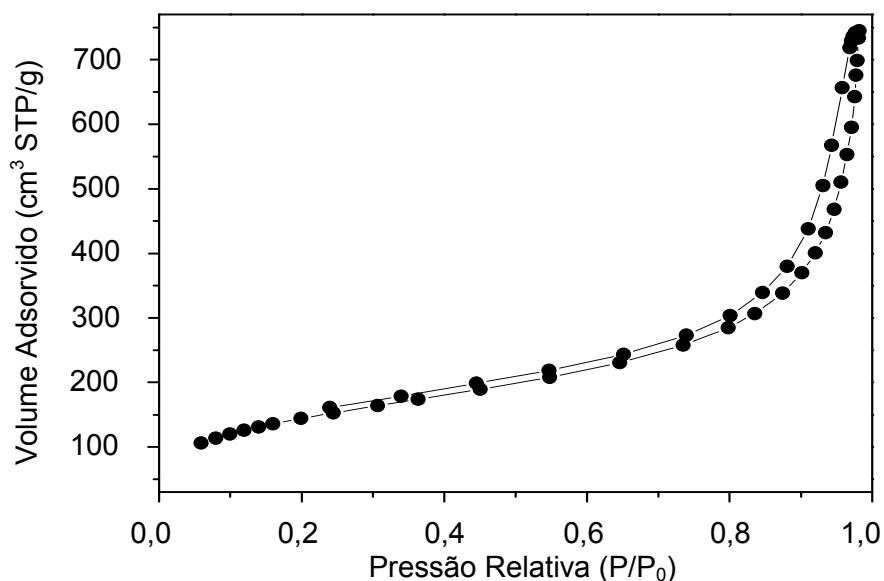


Figura 28. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ das microesferas da Amostra R02S (obtida com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno e submetida ao processo de sulfonação).

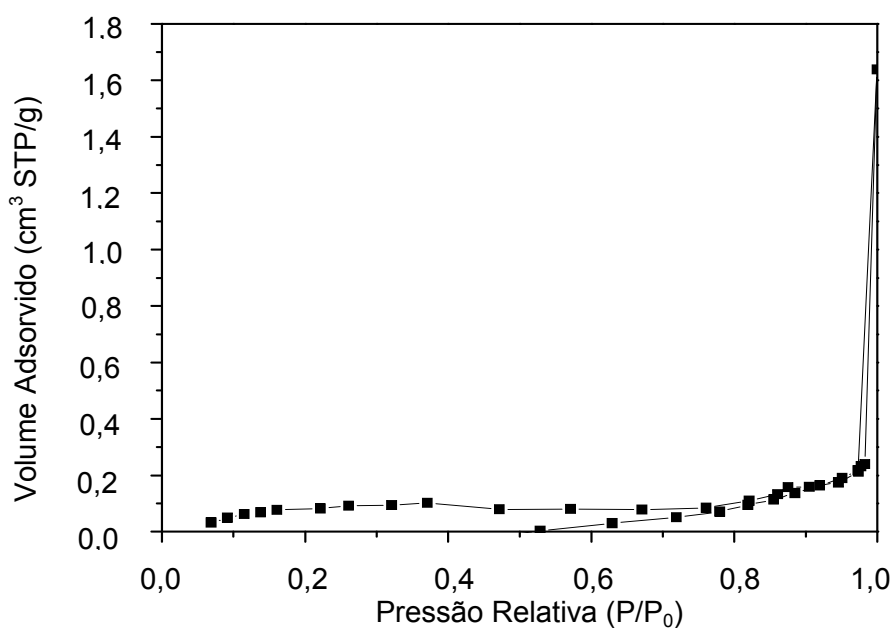


Figura 29. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ da Amostra R2S (obtida com 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno e submetida ao processo de sulfonação).

A Tabela 06 mostra as propriedades texturais dos polímeros sulfonados. A área superficial específica e os volumes dos poros dos copolímeros sulfonados diminuíram quando comparados com o polímero original. Portanto, alguns poros foram colapsados, principalmente nas Amostras R02 e R4. Por outro lado, a Amostra

R2 apresentou, mesmo antes da sulfonação, a área superficial específica e o volume de poro reduzidos. A Amostra R02 apresentou a área superficial específica mais elevada e maior volume de poros, em comparação com as demais amostras, mesmo após a sulfonação.

Tabela 06. Propriedades texturais dos copolímeros obtidos. Amostras R02S, R2S e R4S: obtidas com diferentes proporções molares de estireno (15%, 70% e 78%) e de divinilbenzeno (85%, 30% e 22%), respectivamente. A letra S identifica as amostras submetidas à sulfonação.

Amostra	Sg (m ² /g)	Volume de poro BJH (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poro (nm)
R02	531	1,084	12
R02S	299	0,901	14
R4	59	0,315	21
R4S	2	0,009	21
R2	1	0,001	7
R2S	0,5	0,0001	3

4.3 TERMOGRAVIMETRIA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) DO COPOLÍMERO R02, R02S e R02S25

Foram realizadas análises termogravimétricas e análises térmicas diferenciais das Amostras R02 (copolímero com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno) e R02S (copolímero com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno sulfonado) para elucidar o processo de pirólise. A Figura 30 mostra as curvas de TG e DTA desses materiais. Antes da sulfonação a resina apresentou, no intervalo de 50 a 180 °C, uma perda de massa de 3% devido à saída de água adsorvida, associada com um pico endotérmico no termograma da DTA. No intervalo de 280 até 960 °C, observou-se uma perda de massa de 28% e um pico endotérmico relacionado à decomposição térmica de matéria orgânica, despolimerização e ruptura das cadeias poliméricas, assim como ao processo de isomerização da cadeia carbônica (KOCIRIK *et al.*, 2001). Após a sulfonação, o copolímero também mostrou uma perda de massa de 6% e um pico endotérmico entre 50 e 180 °C, devido à saída de água. A maior perda de massa de água dessa amostra, quando comparada ao copolímero não sulfonado, está relacionada com os grupos sulfônicos, que a torna

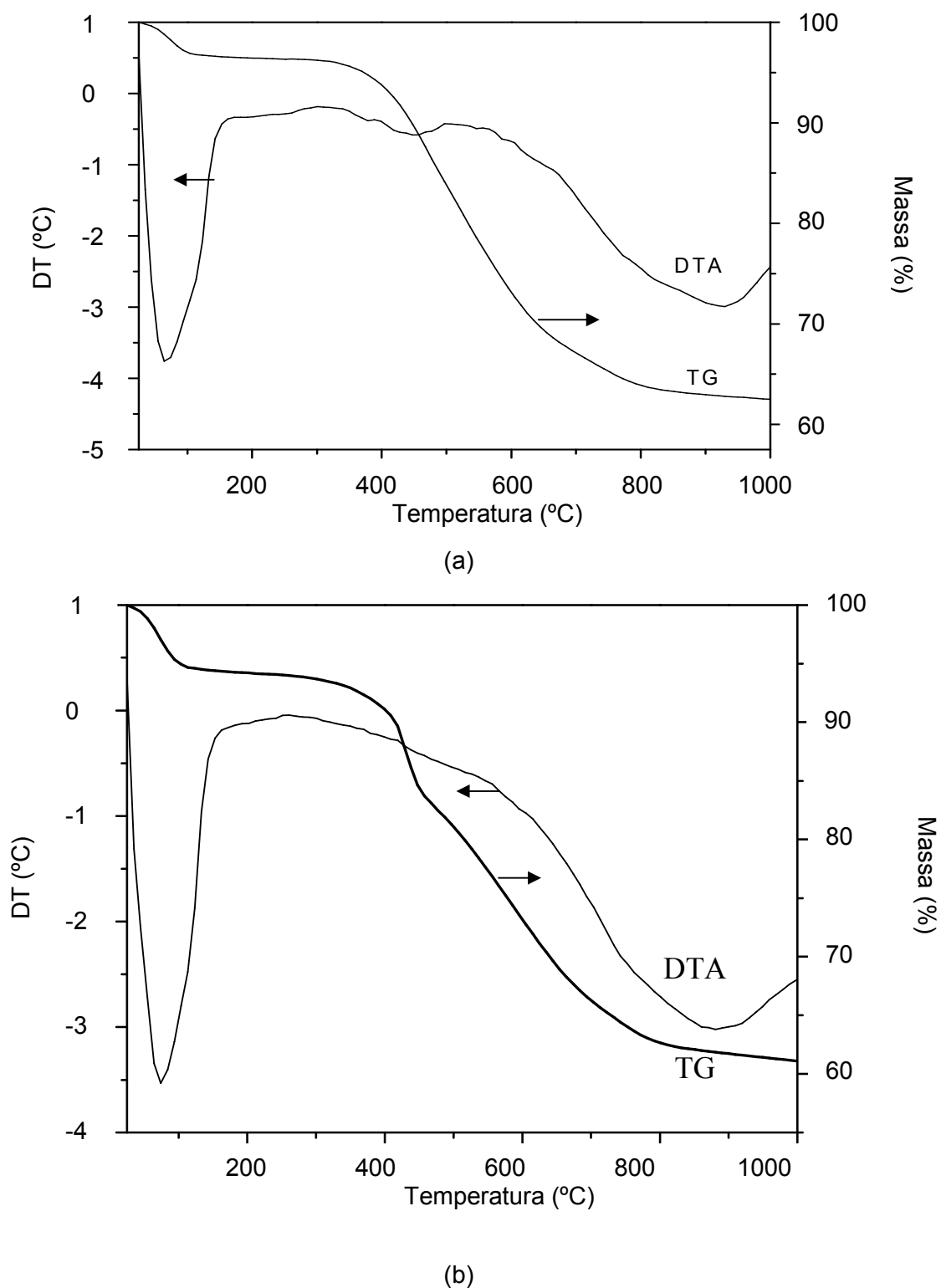


Figura 30. Curvas de DTA e TG da amostra de copolímero R02, preparada com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, antes (R02) (a) e após a sulfonação (R02S) (b).

mais hidrofílica. No intervalo de 270 a 490 °C, nota-se uma perda de massa de 11%, o que pode ser associada à decomposição dos grupos sulfônicos simultaneamente com a ruptura das cadeias poliméricas, causando o fechamento de microporos

(BRATEK *et al.*, 2002). Entre 490 °C e 860 °C, observa-se uma nova perda de massa de 22%, relacionada ao processo de pirólise e de reestruturação da cadeia (KOCIRIK *et al.*, 2001). As perdas de massa totais das resinas antes e após a sulfonação foram 31 e 39%, respectivamente. Esta diferença pode estar relacionada com a maior capacidade da última em adsorver água e sofrer degradação dos grupos sulfônicos. Entretanto, a amostra sulfonada mostrou uma temperatura de estabilização mais elevada do que a não sulfonada devido à presença de grupos sulfônicos.

A curva de TG da resina preparada com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno e submetida à sulfonação e calcinação a 250 °C (Amostra R02S25) é mostrada na Figura 31. Para uma melhor identificação das inflexões de temperatura ocorridas durante o processo de carbonização é mostrada, também, a curva da derivada da TG da amostra. Observou-se que, entre 60 °C e 180 °C, houve uma perda de massa de 7% devido à saída de água intersticial e resíduos de monômeros. No intervalo de 290 °C a 490 °C, houve uma perda de massa de 11% do copolímero devido à saída de grupos sulfônicos (KOCIRIK *et al.*, 2001; BRATEK *et al.*, 2002). No intervalo entre 490 °C e 860 °C, houve uma perda de massa de 21%, resultante da pirólise do polímero e reestruturação das cadeias que ainda possuem átomos de enxofre em sua constituição (KOCIRIK *et al.*, 2001; BRATEK *et al.*, 2002). A perda de massa total foi de 39%.

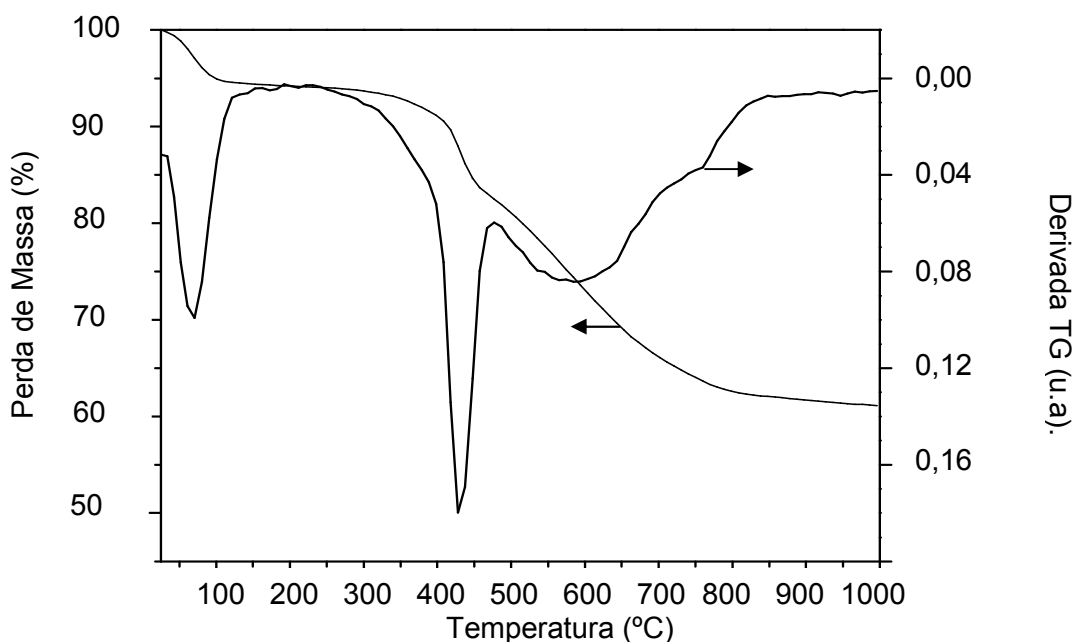


Figura 31. Curvas de TG e DTG da resina preparada com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno e submetida à sulfonação, calcinação a 250 °C (Amostra R02S25).

4.4 CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS CALCINADAS E CARBONIZADAS

As amostras de copolímeros sulfonados foram calcinadas a 250 °C e, em seguida, carbonizadas a 900 °C avaliando-se a perda de massa após o tratamento térmico. A Tabela 07 apresenta as perdas de massa dos copolímeros após esses tratamentos. Observou-se que a Amostra R2S apresentou a maior perda de massa. Os copolímeros sulfonados R4S e R02S apresentaram uma diferença de perda de massa de aproximadamente 10%, com menor perda de massa na Amostra R02S.

Tabela 07. Perdas de massa das resinas obtidas após os tratamentos térmicos. Amostras R02S, R2S e R4S: obtidas com diferentes proporções molares de estireno (15%, 70% e 78%) e de divinilbenzeno (85%, 30% e 22%), respectivamente. A letra S identifica as amostras submetidas à sulfonação.

Copolímeros sulfonados	Massa inicial (g)	Massa após calcinação a 250 °C (g)	Massa após carbonização a 900 °C (g)	Perda de massa total (%)
R02S	1,235	1,072	0,569	53,9
R2S	1,454	1,131	0,394	72,9
R4S	1,763	1,685	0,642	63,6

A Amostra R02S apresentou menor perda de massa em relação à Amostra R2S e maior área superficial específica, logo, ela foi escolhida para prosseguir com os estudos, visando à obtenção de um suporte catalítico promissor.

A análise morfológica mostrou que o aquecimento a 250 °C modificou a cor da esfera para marrom escura e o tratamento a 900 °C deixou as esferas enegrecidas, não transparentes e brilhantes devido à formação de carvão. Observando-se vários campos do material, pôde-se identificar que foi mantida a proporção de 20% das esferas rompidas. Observou-se uma pequena contração nas dimensões das esferas (10 a 15%), indicando que ocorreu uma reestruturação morfológica interna na cadeia do polímero em função da saída de grupos sulfônicos e reestruturação do material carbonizado.

A análise por FTIR da Amostra R02S25 (resina de Sty-DVB com razão 15/85, sulfonada e aquecida a 250 °C), cujo espectro está representado na Figura 32, mostrou que a calcinação a 250 °C da Amostra R02S não modificou a estrutura dos grupos funcionais químicos (Figura 27), pois os espectros foram bem semelhantes entre si, observando-se as mesmas bandas mencionadas na Pág. 106.

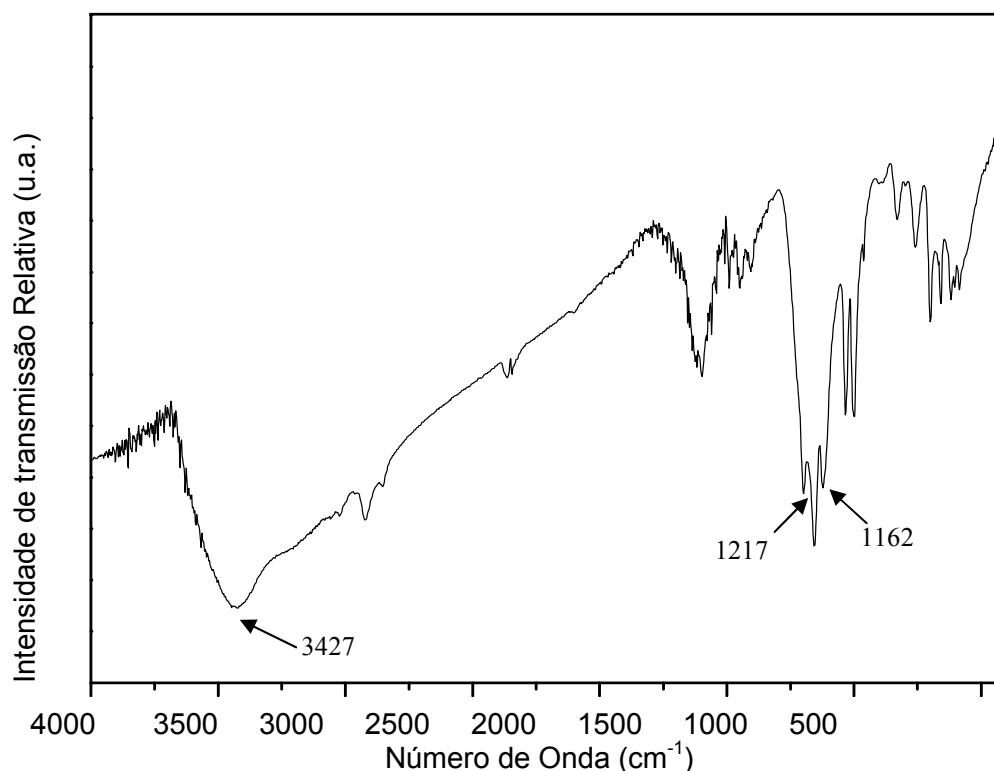


Figura 32. Espectro de FTIR da resina preparada com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, submetida à sulfonação e calcinação a 250 °C (Amostra R02S25).

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C das Amostras R02S25 e R2S25 após o tratamento térmico a 900 °C, são mostradas nas Figuras 33 e 34. A Amostra R02S25 carbonizada a 900 °C (R02S9) apresentou uma isoterma típica de material macroporoso e mesoporoso com microporos associados (Tipo II ou IV) e a Amostra R2S25 carbonizada a 900 °C (R2S9) apresentou uma malha de histerese com o ramo de dessorção acima da curva de adsorção, caracterizando o aprisionamento de gás no interior dos poros durante o processo de adsorção, o que aumenta o volume de gás dessorvido (FIGUEIREDO e ÓRFÃO, 2001).

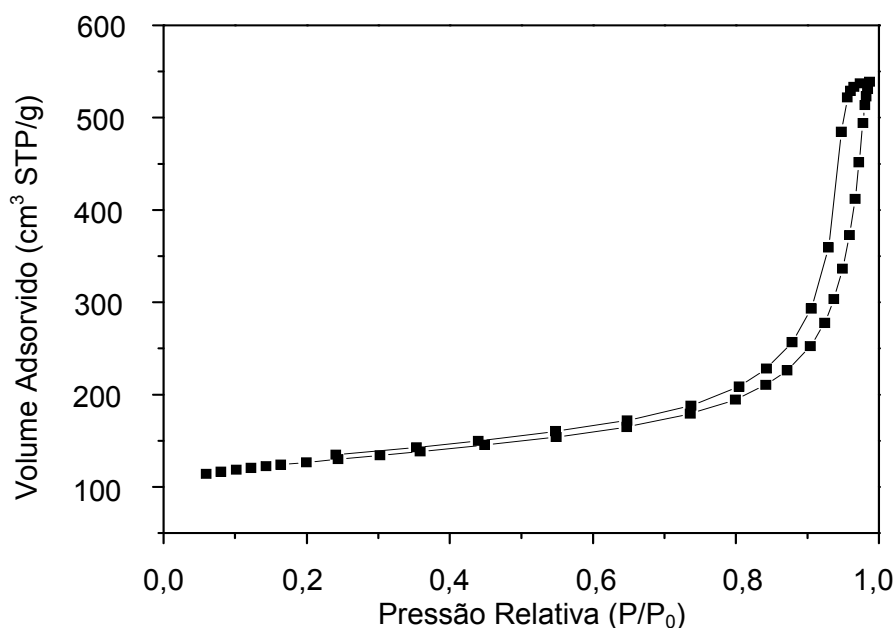


Figura 33. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C da resina preparada com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, submetida à sulfonação, calcinação a 250°C e posterior carbonização a 900°C (Amostra R02S9).

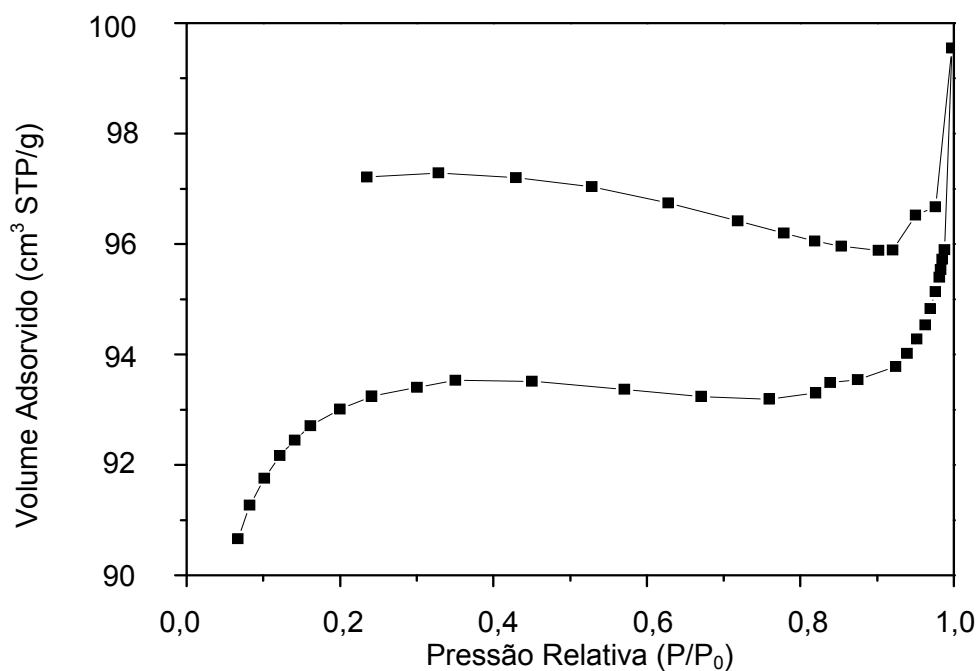


Figura 34. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C da resina preparada com 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno, submetida à sulfonação, calcinação a 250°C e posterior carbonização a 900°C (Amostra R2S9).

A Tabela 08 apresenta as propriedades texturais das Amostras R02S9, R2S9 e R4S9 (resinas de Sty-DVB com razão molar 15/85, 70/30 e 78/22, sulfonadas, aquecidas a 250 °C e carbonizadas a 900 °C). Nota-se que os materiais sofreram um incremento de área superficial específica, principalmente a Amostra R2S9 e R4S9, que são mais sujeitas a alterações estruturais e texturais. No caso da Amostra R4S, percebe-se uma significativa redução do diâmetro médio de poro e um incremento de área superficial específica. Por outro lado, o copolímero sulfonado R02S, praticamente não sofreu alteração no seu diâmetro médio e volume de poros, confirmando que sua estrutura rígida e pouco colapsável mantém a sua textura durante as reações de pirólise.

Tabela 08. Propriedades texturais das resinas preparadas com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno (Amostra R02S), 78% de estireno e 22% de divinilbenzeno (Amostra R4S) e 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno (Amostra R2S), submetidas à sulfonação. As amostras com o número 9 foram posteriormente submetidas à calcinação a 250 °C e posterior carbonização a 900 °C.

Amostras	S_g ($m^2.g^{-1}$)	Volume de poro BJH ($cm^3.g^{-1}$)	Diâmetro médio de poro (nm)
R02S	299	0,901	14
R02S9	434	0,717	15
R2S	0,5	0,0001	3
R2S9	310	0,004	23
R4S	2	0,009	21
R4S9	249	0,130	2

4.5 CARACTERÍSTICAS DAS RESINAS STY-DVB CONTENDO COBRE

4.5.1 Determinação da Capacidade de Troca Iônica das resinas Sty-DVB

A Tabela 09 apresenta os resultados da capacidade de troca iônica (CTI) das amostras obtidas na presença (R02) e na ausência de heptano (R2). Pode-se perceber que a sulfonação incrementou a capacidade de troca das resinas por espécies catiônicas, o que pode ser atribuído à presença de grupos sulfônicos.

Tabela 09. Capacidade de troca iônica (CTI) das resinas preparadas com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno (Amostra R02) e 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno (Amostra R2) e submetidas à sulfonação (Amostras R02S e R2S).

Tipos de Texturas	CTI (mmol.g ⁻¹)
R02	0,498
R02S	3,445
R2	0,491
R2S	2,879

4.5.2 Adsorção de cobre nas resinas

A Tabela 10 apresenta as concentrações de íons Cu²⁺ adsorvidos nas resinas após a sulfonação. A Amostra R02S apresentou maior concentração de íons Cu²⁺ adsorvidos, o que pode ser atribuído aos grupos sulfônicos, presentes em maior quantidade e mais acessíveis aos cátions na resina sulfonada, com diâmetros de poros maiores e com maior capacidade de troca. Esses resultados mostram que o copolímero R02, quando sulfonado, possui sítios de adsorção adicionais com afinidade por espécies catiônicas metálicas.

Tabela 10. Concentração de íons Cu²⁺ adsorvidos nas resinas preparadas com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno (Amostra R02C) e 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno (Amostra R2C) e submetidas à sulfonação (Amostras R02SC e R2SC).

Amostras	Vol. da sol. Cu ²⁺ (mL)	Massa da resina (g)	mmol de Cu ²⁺ adsorvido	mmol de Cu ²⁺ .g ⁻¹ de resina
R02C	30,00	4,739	0,3995	0,0843
R02SC	30,00	0,685	0,8748	1,2768
R2C	30,00	4,807	0,1185	0,0247
R2SC	30,00	0,820	0,8120	0,4673

4.6 CALCINAÇÃO E CARBONIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS SULFONADOS CONTENDO COBRE

A Tabela 11 apresenta as propriedades texturais dos copolímeros sulfonados contendo ou não íons cobre, calcinados e carbonizados. Nota-se, em todos os casos, que a presença de cobre provocou a diminuição da área superficial específica e do diâmetro de poros.

Tabela 11. Propriedades texturais das resinas preparadas com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno (R02) e com 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno (R2), submetidas à sulfonação (S), calcinação a 250 °C e posterior carbonização a 900 °C. A letra C indica a presença de cobre nas amostras.

Amostras	S_g ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volume de poro BJH ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Diâmetro médio de poro (nm)
R02S9	479	0,699	17
R02SC9	278	0,233	3
R2S9	310	0,004	23
R2SC9	170	0,079	2

A presença de cobre nas resinas também alterou a estrutura dos sólidos obtidos, como mostra o difratograma de raios X da amostra com o teor mais elevado de cobre (R02SC9), ilustrado na Figura 35. Pode-se observar a presença de um halo amorfo (entre $2\theta = 10$ e 35°), típico do carvão ativo (OYA e MARSH, 1982) e de picos de difração característicos de cobre metálico e de sulfeto de cobre.

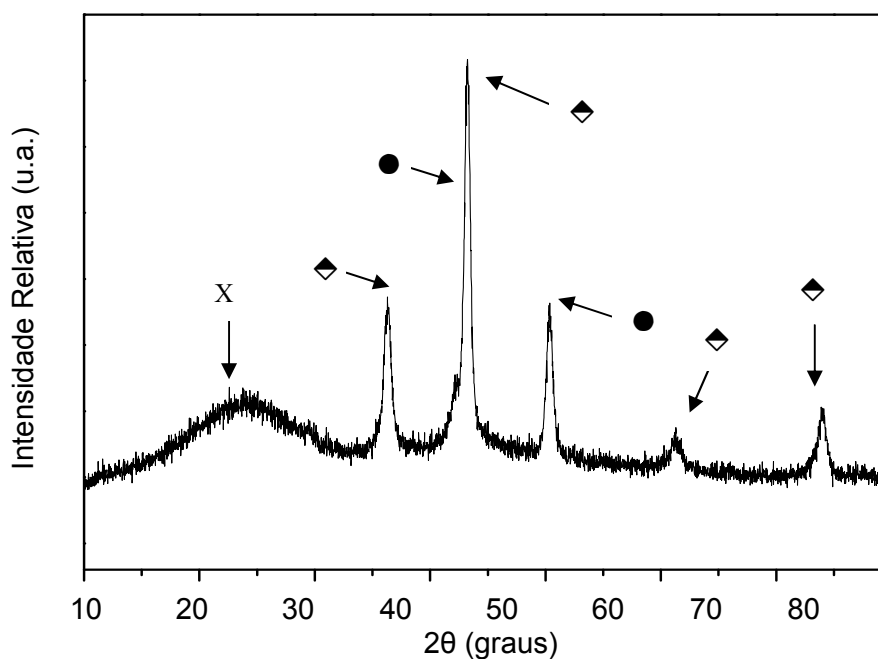


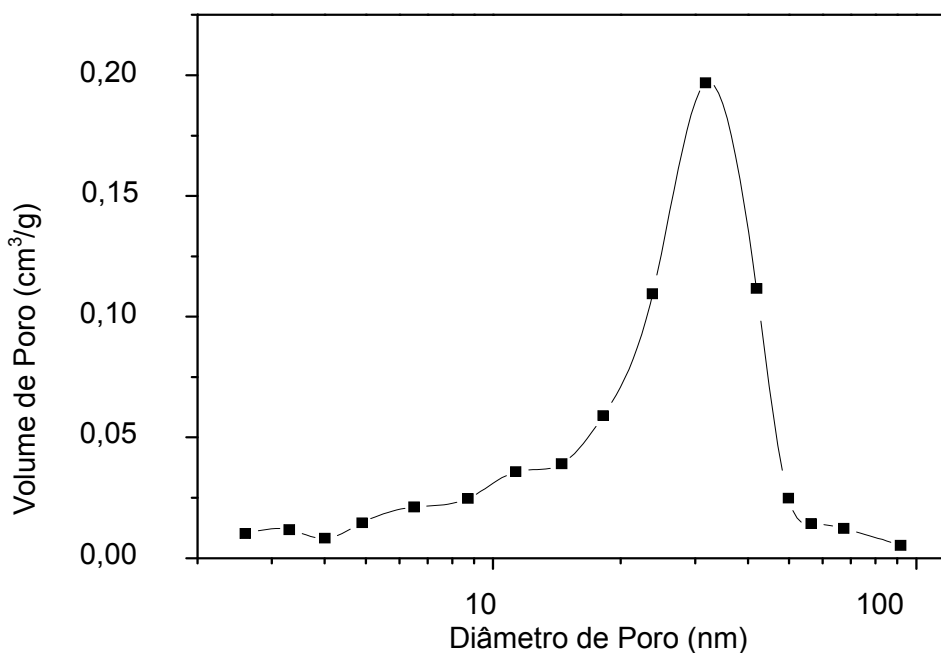
Figura 35. Difratograma de raios X da resina preparada com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, submetida à sulfonação, adsorção com íons cobre, calcinação a 250 °C e carbonização a 900 °C (Amostra R02SC9). Carvão ativo (x), cobre metálico (●) e sulfeto de cobre (◆).

4.7 CARACTERÍSTICAS DAS MICROESFERAS DE COPOLÍMERO STY-DVB ATIVADAS

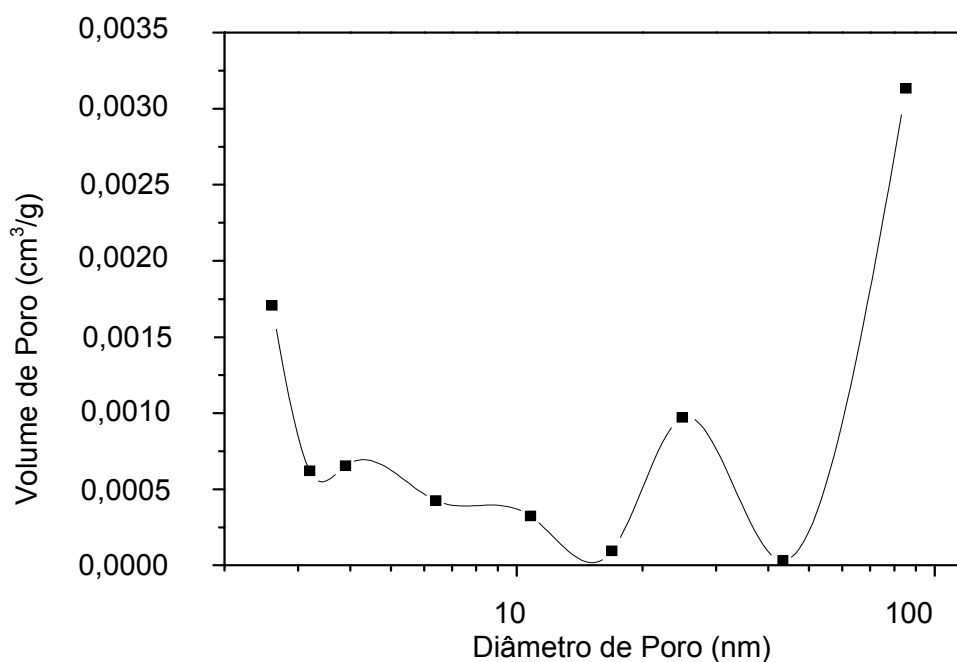
Visando a um aumento da área superficial específica e da porosidade da amostra com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno (R02) e com 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno (R2), após sulfonação (R02S e R2S), calcinação a 250 °C e carbonização a 900 °C (R02S9 e R2S9), esses sólidos foram submetidos a um processo de ativação a 800 °C originando as Amostras R02S9A e R2S9A, respectivamente. A Tabela 12 apresenta as propriedades texturais dessas amostras, antes e após o processo de ativação. Em todos os casos, percebe-se um aumento de área superficial específica, principalmente no caso da Amostra R2S, que apresentou uma estrutura interna mais sensível ao processo de carbonização e ativação. O diâmetro de poro desse sólido sofreu um acréscimo na carbonização, porém uma queda na ativação; logo, a ativação proporcionou um aumento do número de microporos em detrimento do colapso de meso e macroporos criados na carbonização. Na Amostra R02S entretanto, houve um discreto aumento do diâmetro e diminuição do volume de poros devido à carbonização e a ativação. Dessa forma, a contribuição para o incremento de área superficial específica está mais relacionada com o aumento da quantidade de meso e macroporos na estrutura do precursor do carvão ativado. Estas observações são confirmadas pelas curvas de distribuição de poros das amostras ativadas R02S9A e R2S9A, mostradas nas Figuras 36 e 37, respectivamente.

Tabela 12. Propriedades texturais dos materiais preparados com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno e com 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno, após sulfonação (R02S e R2S), calcinação a 250 °C, carbonização a 900 °C (R02S9 e R2S9) e ativação a 800 °C (R02S9A e R2S9A). A letra A indica o processo de ativação.

Amostras	S_g ($m^2.g^{-1}$)	Volume de poro BJH ($cm^3.g^{-1}$)	Diâmetro médio de poro (nm)
R02S	299	0,901	14
R02S9	434	0,717	16
R02S9A	478	0,699	17
R2S	0,5	0,0001	3
R2S9	310	0,004	23
R2S9A	413	0,007	7



Figuras 36. Distribuição de tamanho dos poros da amostra obtida com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, após sulfonação, calcinação a 250 °C, carbonização a 900 °C e ativação a 800 °C (R02S9A).



Figuras 37. Distribuição de tamanho dos poros da amostra obtida com 70% de estireno e 30% de divinilbenzeno, após sulfonação, calcinação a 250 °C, carbonização a 900 °C e ativação a 800 °C (R2S9A).

Apesar da Amostra R2S ter incrementado sua área superficial específica após o processo de carbonização e ativação, essa amostra manteve o reduzido volume de mesoporo e redução considerável do seu diâmetro de poro na ativação. Por esses motivos, essa amostra foi descartada do escopo desse trabalho.

A análise morfológica por microscopia óptica da amostra preparada com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, submetida à sulfonação, calcinação a 250 °C, carbonização a 900 °C e ativação a 800 °C por 4 h (R02S9A4), mostrou um aumento da quantidade de esferas rompidas de 22% para 30%, o que foi atribuído a esse aquecimento adicional durante a ativação. Além disso, observou-se uma contração mais acentuada no tamanho das esferas, mas foi mantida a coloração enegrecida e o brilho. A Figura 38 mostra o aspecto dessa amostra.

Neste estágio, algumas partículas sofreram rupturas e a grande maioria manteve a forma esférica, que favorece a um empacotamento homogêneo, tornando o suporte obtido adequado para aplicação em catálise e em cromatografia (WALKER *et al.*, 1959).

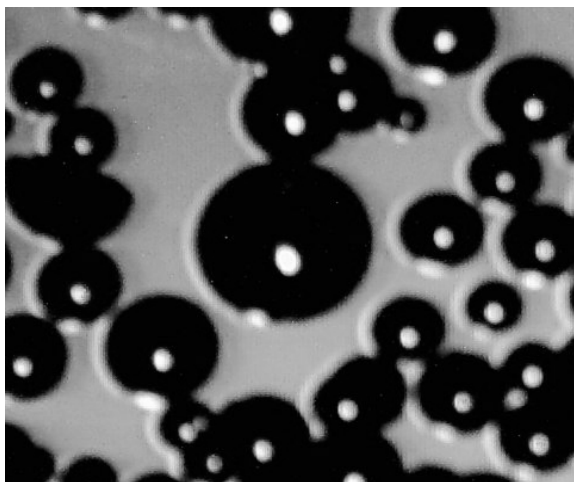


Figura 38. Micrografia óptica das microesferas da amostra preparada com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, submetida à sulfonação, calcinação a 250 °C, carbonização a 900 °C e ativação a 800 °C por 4h (R02S9A4).

As curvas de TG e DTG do material ativado são mostradas na Figura 39. Houve uma perda de massa de 2% no intervalo de temperatura de 460 a 600 °C e a perda de massa total foi de 3%. Essa pequena perda de massa pode ser justificada pela presença de enxofre no processo de carbonização do polímero sulfonado, que funciona como agente reticulador nas reações que ocorrem na carbonização.

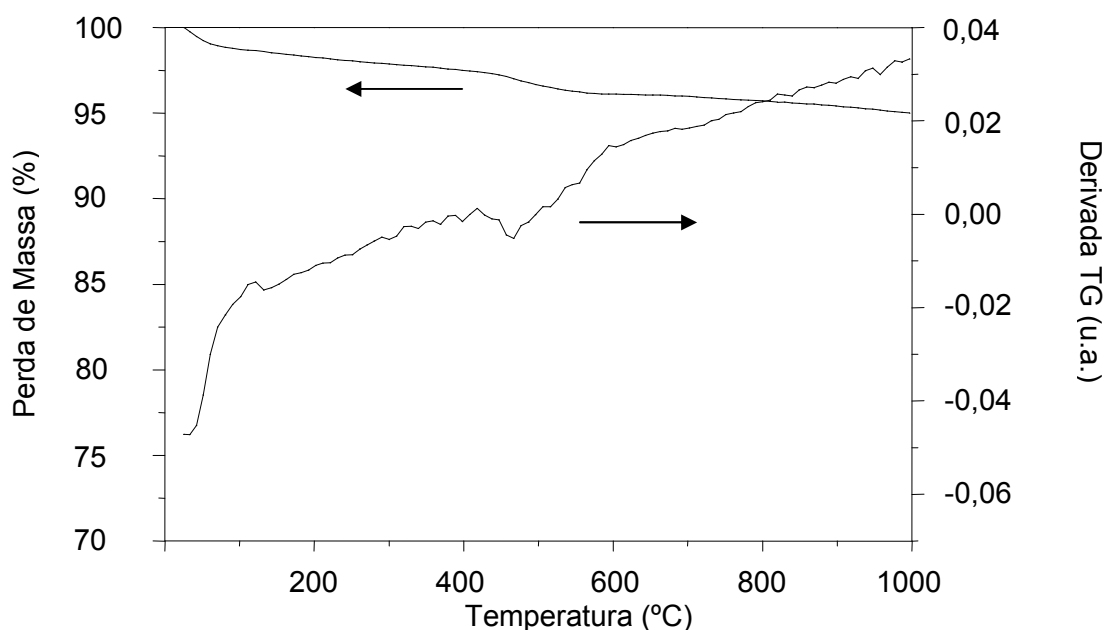


Figura 39. Curvas de TG e DTG do carvão ativado polimérico obtido pela sulfonação, calcinação a 250 °C, carbonização a 900 °C e ativação a 800 °C por 4h da resina preparada com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno (Amostra R029A4).

4.8 FUNCIONALIZAÇÃO E ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE NO CARVÃO ATIVADO POLIMÉRICO

É conhecido (AKSOYLU *et. al.*, 2001) que a funcionalização do carvão, para a formação de grupos ácidos oxigenados superficiais, diminui a hidrofobicidade do carvão, levando a uma maior acessibilidade da superfície pelos metais precursores em solução aquosa. Por outro lado, uma menor quantidade de grupos ácidos incrementa a interação do metal precursor ou a partícula metálica com o suporte e, como consequência, minimiza a propensão à sinterização do metal no carvão. Logo, essas propriedades podem aumentar a conversão e seletividade deste catalisador na desidrogenação do etilbenzeno.

Como a obtenção do carvão ativado por 4 h e 800 °C representa um elevado consumo energético no processo de ativação, procurou-se otimizar esse processo, reduzindo-se esse tempo para 2 h (R02S9A). Visando a aumentar as propriedades adsorptivas do carvão ativado (R02S9A), ele foi oxidado de diferentes maneiras: com ácido nítrico produzindo a Amostra CAN e com uma mistura de oxigênio em nitrogênio produzindo a Amostra CON1 (R02S9A oxidado a 800°C com O₂(5%)/N₂

por 2 h). Estes sólidos foram impregnados com cobre, resultando nas Amostras CANC (CAN disperso em uma solução de íons Cu^{2+} ($1,5 \text{ mol L}^{-1}$) e aquecido a $250 \text{ }^\circ\text{C}$) e CON1C (CON1 disperso em uma solução de íons Cu^{2+} ($1,5 \text{ mol.L}^{-1}$) e aquecido a $250 \text{ }^\circ\text{C}$), respectivamente.

Comparando-se a amostra sulfonada, R02S (carbono: 58,60% e enxofre: 7,90%), com aquela ativada por 2 h a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, R02S9A (carbono: 87,50% e enxofre: 0,65%) observa-se que, no procedimento de preparação do carvão ativado polimérico, mais de 90% do enxofre que faz parte da estrutura do polímero sulfonado foi eliminado. Este fato foi confirmado pela análise de TG, que mostrou uma acentuada perda de massa do polímero sulfonado na temperatura entre 290 e $490 \text{ }^\circ\text{C}$, devido à decomposição dos grupos funcionais sulfônicos. No processo de carbonização parte do enxofre estabiliza a estrutura do polímero carbonizado por reticulação e o enxofre superficial é eliminado por decomposição térmica, restando apenas parte do enxofre na estrutura interna do material carbonáceo. A carbonização provocou, também, um aumento da área superficial específica e da área de microporo (Tabela 13), devido à saída de produtos de decomposição térmica (despolimerização e compostos de enxofre).

Os resultados das medidas de porosidade (Tabela 13) mostraram que a ativação a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h não provocou variações significativas na área superficial específica do material e volume de poros acessíveis às possíveis espécies reagentes. Além disso, a carbonização e a ativação não provocaram grandes variações nos valores dos diâmetros médios de poros.

Tabela 13. Propriedades texturais das amostras preparadas com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno e sulfonada (R02S), calcinada a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ e carbonizada a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (R02S9) e ativada a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h (R02S9A).

Amostras	S_g ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Área microp. ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume de poro BJH ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poro (nm)
R02S	299	nd	0,901	14
R02S9	434	249	0,717	16
R02S9A	478	297	0,699	17

Os espectros de FTIR das amostras de carvão oxidado e dos correspondentes catalisadores com cobre são mostrados na Figura 40. No caso do carvão oxidado com ácido nítrico (CAN) observou-se a presença de bandas de estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ de lactonas, anidridos e ácidos carboxílicos em 1750

cm^{-1} e de grupos ceto-enólicos e quinona em 1600 cm^{-1} . Também foram observadas bandas na faixa de 1220 a 1350 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento da ligação C-O presente em éteres, lactonas, fenóis e anidridos (FIGUEIREDO *et al.*, 1999), confirmando que o material foi oxidado. A adsorção de cobre nesse sólido ($2,44 \text{ mmol Cu.g}^{-1}$), e posterior aquecimento a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ obtendo-se a Amostra CAN-C, provocou a diminuição na intensidade dessas bandas.

Na Figura 40 são mostrados, também, os espectros de FTIR da amostra de carvão oxidado com a mistura de oxigênio em nitrogênio (CON1) e do catalisador obtido pela adsorção de íons cobre (CON1-C). Nota-se que, independente da presença de cobre ($5,78 \text{ mmol Cu.g}^{-1}$), no espectro da amostra oxidada com a mistura de oxigênio em nitrogênio (CON1), não se observou bandas na região do infravermelho, indicando que o sólido foi pouco oxidado.

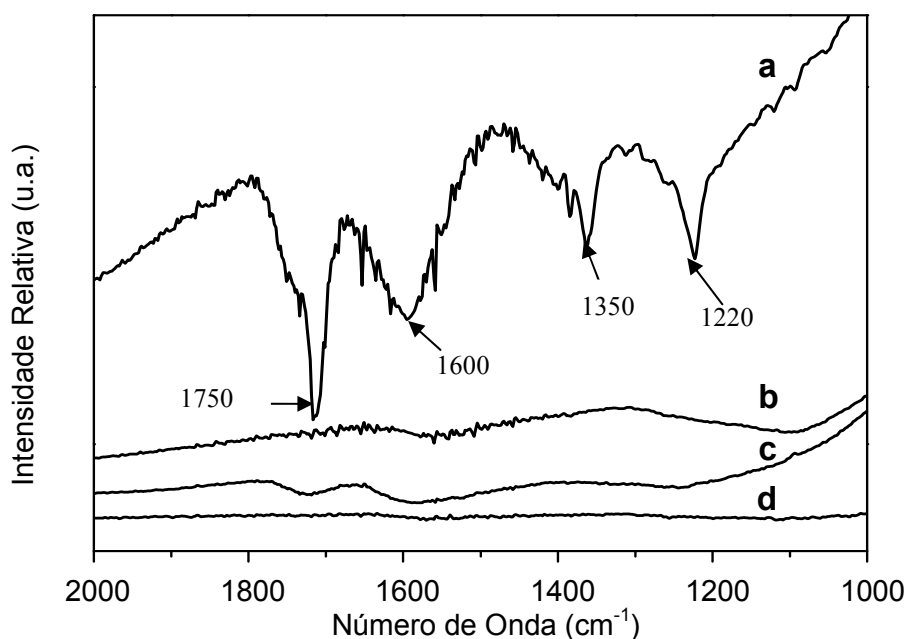


Figura 40. Espectros de FTIR do carvão ativado e oxidado com (a) ácido nítrico (CAN), (b) oxigênio em nitrogênio (CON1) e adsorvidos com cobre (c) CAN-C e (d) CON1-C.

A Figura 41 ilustra o difratograma de raios X dos carvões oxidados contendo cobre. Não se observa nenhum pico, o que pode ser atribuído à pouca quantidade de íons Cu^{2+} adsorvidos e/ou ao pequeno tamanho de partícula, resultante da sua forte interação/distribuição com a matriz, não proporcionando a formação de cristais grandes o suficiente para sua detecção por esta técnica

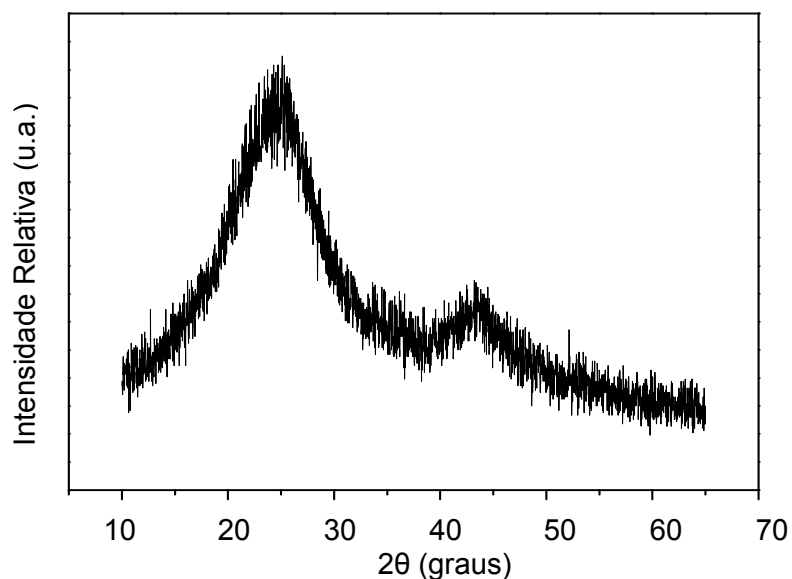


Figura 41. Difratograma de raios X do catalisador obtido por adsorção dos íons cobre pelo carvão oxidado com ácido nítrico (Amostra CAN-C).

As Figuras 42 e 43 mostram as isotermas de adsorção e dessorção dos carvões ativados contendo ou não cobre. Nota-se que as curvas são típicas de materiais macroporosos e mesoporosos (Tipo II ou IV), ou seja, materiais com microporos associados a outros tipos de poros, em que pode ocorrer adsorção em multicamadas ou condensação capilar a pressões relativas inferiores à unidade (poros cilíndricos, cônicos ou em forma de tinteiro). As isotermas foram semelhantes entre si, indicando que os diferentes processos de oxidação seguidos de incorporação de cobre, e seu posterior aquecimento, não modificaram significativamente a estrutura porosa do material.

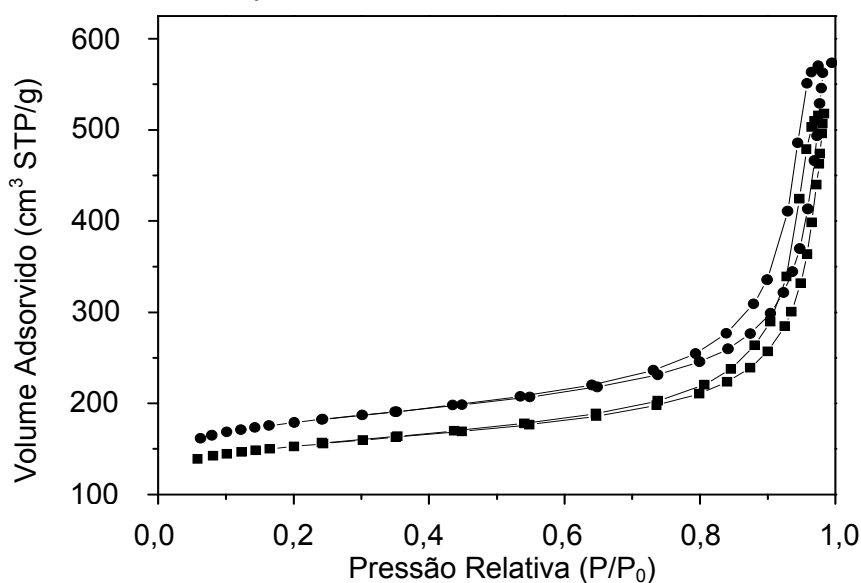


Figura 42. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ das amostras de carvão ativado oxidado com ácido nítrico sem cobre (CAN) (●) e com cobre (CAN-C) (■).

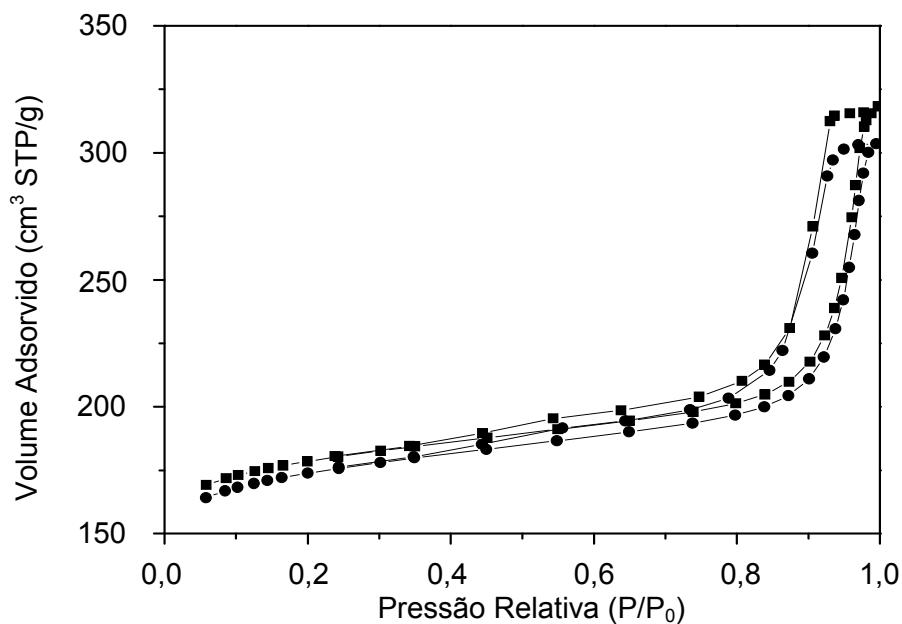


Figura 43. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ dos carvões ativados com oxigênio em nitrogênio sem cobre (CON1) (■) e com cobre (CON1-C) (●).

A avaliação das propriedades texturais das amostras oxidadas com ácido nítrico (CAN) e com mistura de oxigênio em nitrogênio (CON1) e com cobre adsorvido (CAN-C e CON1-C), mostradas na Tabela 14, mostrou que os tratamentos do carvão ativado com a mistura oxidante ($5\%\text{O}_2/\text{N}_2$) sob aquecimento (CON1) e com ácido nítrico (CAN) resultaram no aumento da área superficial específica. Esse fato pode ser explicado pela remoção de resíduos de cinzas e pela oxidação do carvão coloidal do interior dos poros. Observa-se, no entanto, que tanto o volume como o diâmetro de poros, nas Amostras CAN e CAN-C e Amostras CON1 e CON1-C foram praticamente os mesmos. O processo de oxidação com oxigênio em nitrogênio favoreceu o aumento da área de microporo e não alterou área de mesoporos. A manutenção dos diâmetros médios de poros na faixa de mesoporos é uma característica adequada aos suportes catalíticos, pois as paredes de mesoporos são os sítios mais adequados para as espécies metálicas se localizarem (AKSOYLU *et al.*, 2001).

O teste de neutralizações seletivas, ou titulações de Bohem, mostrou que o carvão oxidado com ácido nítrico (CAN) apresentou uma maior quantidade de grupos ácidos oxigenados na superfície ($0,236\text{ mmol H}^+\cdot\text{g}^{-1}$ de carvão) quando comparado ao material não oxidado ($0,035\text{ mmol H}^+\cdot\text{g}^{-1}$ de carvão), indicando a

eficiência do tratamento de oxidação. Foram detectados grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, em concordância com o espectro FTIR (Figura 40, pág. 122).

Tabela 14. Propriedades texturais das amostras de carvão ativado (R02S9A), oxidado com ácido nítrico sem cobre (CAN), com cobre adsorvido (CAN-C), oxidado com oxigênio em nitrogênio sem cobre (CON1) e com cobre adsorvido (CON1-C).

Amostras	S_g ($m^2.g^{-1}$)	Área microp. ($m^2.g^{-1}$)	Volume de poro BJH ($cm^3.g^{-1}$)	Diâmetro médio de poro (nm)
R02S9A	478	297	0,710	17
CAN	613	362	0,701	14
CAN-C	522	329	0,639	16
CON1	603	475	0,257	11
CON1-C	588	456	0,241	11

4.9 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CARVÕES ATIVOS OXIDADOS CONTENDO COBRE NA DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO EM PRESENÇA DE DIÓXIDO DE CARBONO

As Figuras 44 e 45 mostram os resultados de conversão do etilbenzeno e seletividade a estireno sobre os catalisadores CAN-C e CON1-C na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono. Tanto a conversão quanto a seletividade do catalisador oxidado com ácido nítrico e contendo cobre (CAN-C) estabilizaram, após 240 min, em valores de 82 e 27%, respectivamente. Comparando essa amostra com o catalisador comercial, baseado em óxido de ferro contendo óxidos de potássio, cromo e cério, cuja conversão e seletividade a estireno foram ajustadas para apresentarem valores próximos de 10 e 90%, respectivamente, a amostra apresentou elevada atividade e baixa seletividade. A baixa seletividade a estireno está associada à produção de subprodutos, por exemplo, benzeno e tolueno, provenientes de reações paralelas. Por outro lado, a conversão sobre a Amostra CON1-C estabilizou em aproximadamente 87%, enquanto os valores de seletividade não se estabilizaram durante a reação.

Comparando-se os resultados das Figuras 44 e 45, observa-se que a conversão do catalisador CON1-C ($5,78 \text{ mmol Cu.g}^{-1}$) estabilizou em um valor mais alto do que o CAN-C ($2,44 \text{ mmol Cu.g}^{-1}$), o que pode ser atribuído ao teor de cobre

mais elevado da primeira. Apesar da seletividade do primeiro variar com o tempo de reação, seu valor médio foi superior ao do segundo.

Visando a melhorar as propriedades do suporte carbonáceo oxidado com oxigênio em nitrogênio, o carvão ativado foi submetido a quatro oxidações sucessivas a 800 °C com uma mistura 5% de oxigênio em nitrogênio. Em seguida, adicionou-se cobre a essa amostra empregando-se soluções 0,74 e 1,48 mol.L⁻¹ de cobre, gerando as Amostras CON2-C74 e CON2-C148, respectivamente.

A Tabela 15 mostra os teores de cobre nessas amostras, antes e após a desidrogenação do etilbenzeno conduzida em diferentes temperaturas (400, 500 e 600 °C). Pode-se observar que a amostra com o teor mais elevado de cobre (CON2-C148) perdeu metal durante a reação, o que não ocorreu com a outra amostra. Isto indica que nem todo o metal incorporado no carvão oxidado estava fortemente adsorvido no suporte. No caso da amostra com o teor mais baixo de cobre (CON2-C74), os valores de concentração de cobre, após a reação, estabilizaram próximos a 2,6 mg.g⁻¹, independente da temperatura de reação, indicando que o cobre está fortemente adsorvido no carvão ativado. Nota-se que a perda de cobre no catalisador CON2-C148 foi proporcional à temperatura, indicando que estes aglomerados metálicos estão fracamente ligados ao suporte.

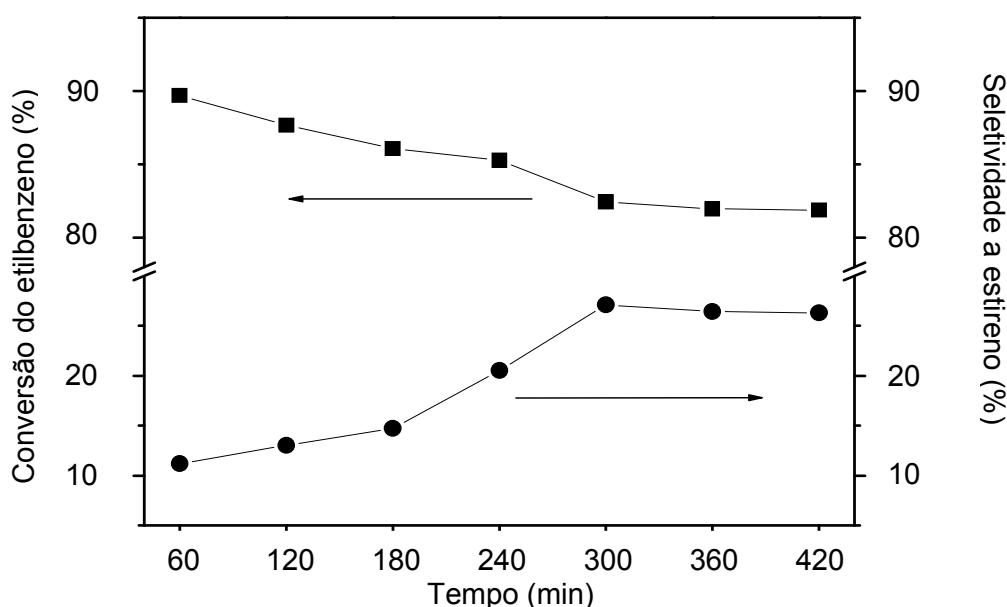


Figura 44. Conversão do etilbenzeno (■) e seletividade a estireno (●) do catalisador oxidado com ácido nítrico (Amostra CAN-C), em função do tempo, na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono, conduzida a 600 °C e 1 atm.

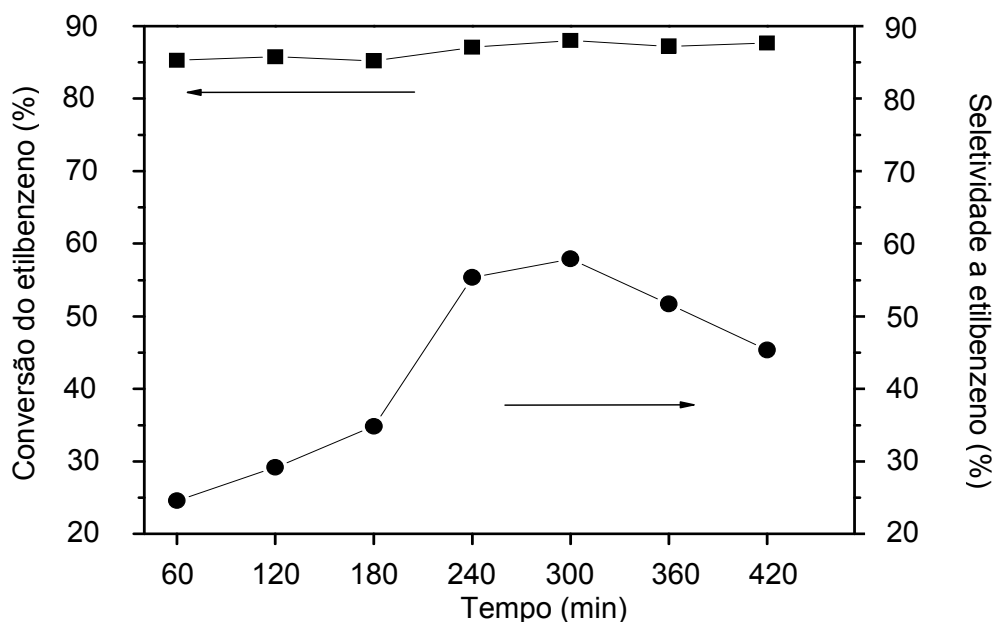


Figura 45. Conversão do etilbenzeno (■) e seletividade a estireno (●) do catalisador oxidado com oxigênio em nitrogênio (Amostra CON1-C), em função do tempo, na desidrogenação do etilbenzeno em presença dióxido de carbono, conduzida a 600 °C e 1 atm.

Tabela 15. Concentração de cobre nos catalisadores antes e após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono. Amostras CON2-C74 e CON2-C148: carvão oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, no qual se impregnou cobre usando solução 0,74 e 1,48 molL⁻¹, respectivamente. Os números entre parênteses indicam as temperaturas de reação.

Amostras	Concentração de cobre (mg.g ⁻¹)
CON2-C74	2,69
CON2-C74 (400)	2,67
CON2-C74 (500)	2,59
CON2-C74 (600)	2,63
CON2-C148	6,00
CON2-C148 (400)	5,70
CON2-C148 (500)	2,55

A Tabela 16 mostra que os valores de área superficial específica, área de microporos, volume de poros e diâmetro de poros dos catalisadores são próximos entre si, indicando que a quantidade de cobre adsorvido, nas condições experimentais não influencia nas propriedades texturais dos sólidos. Entretanto, durante a desidrogenação do etilbenzeno, conduzida a 500 °C, houve uma diminuição da área superficial específica e do volume de poros, sobretudo dos microporos, indicando que parte da estrutura foi colapsada durante a reação. Este efeito foi mais pronunciado na amostra com o teor de cobre mais elevado, que

perdeu parte considerável do cobre durante a reação e, possivelmente, maior formação de coque com deposição na sua superfície.

Tabela 16. Propriedades texturais dos catalisadores antes e após a desidrogenação do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C. Amostras CON2-C74 e CON2-C148: carvão oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, nos quais se impregnou cobre usando soluções 0,74 e 1,48 mol.L⁻¹, respectivamente.

Amostras	S _g (m ² .g ⁻¹)	Área microporo (m ² .g ⁻¹)	Volume de poro BJH (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio de poro (nm)
CON2-C74	824	533	0,913	12,6
CON2-C148	810	518	0,897	12,4
CON2-C74 (500)	471	230	0,736	12,9
CON2-C148 (500)	41	9	0,114	13,6

As curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio a – 196 °C dos catalisadores, antes da desidrogenação do etilbenzeno, estão representadas nas Figuras 46 e 47. Os perfis são típicos de isoterma de materiais macroporosos e mesoporosos com microporos associados (Tipo II ou IV).

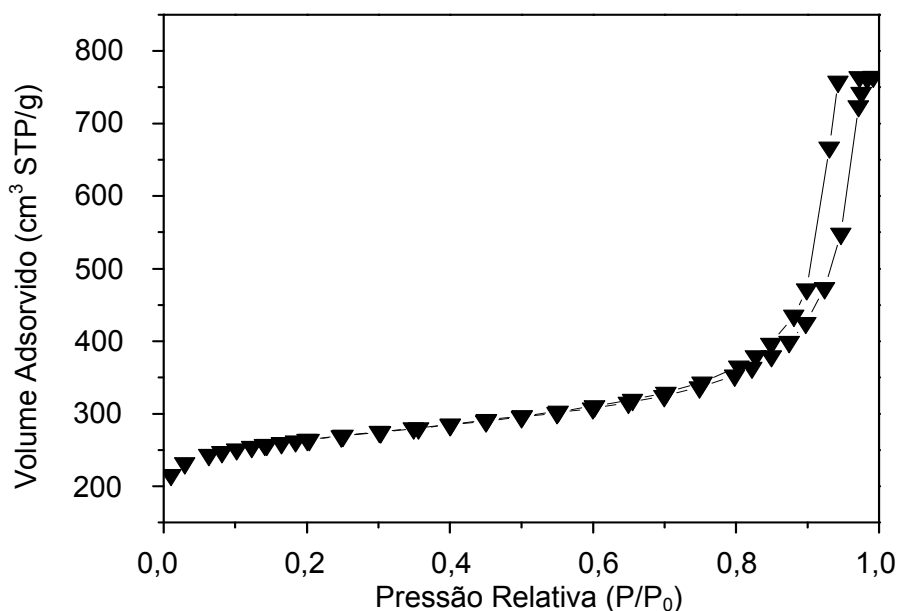


Figura 46. Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio a – 196 °C do carvão oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio e impregnado com solução 0,74 mol.L⁻¹ de cobre (Amostra CON2-C74).

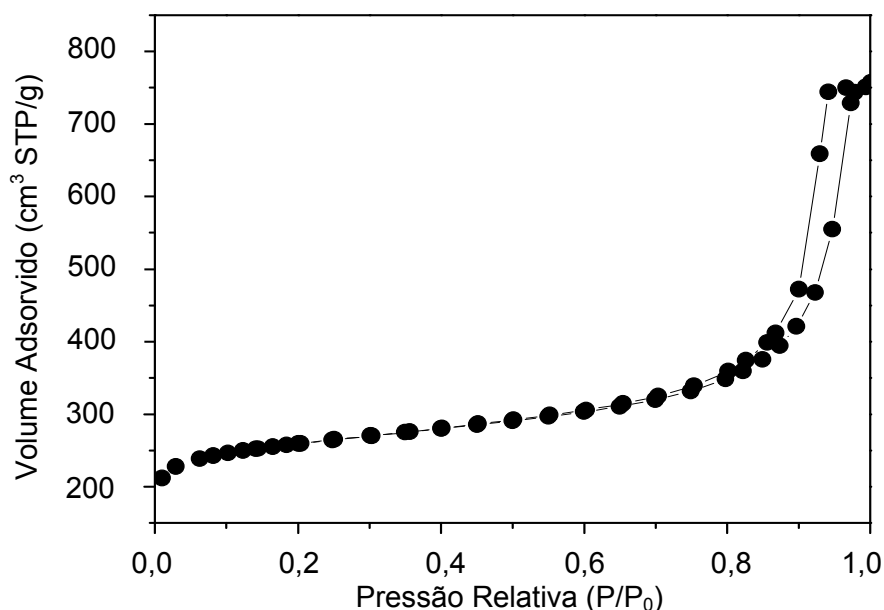


Figura 47. Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ do carvão oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio e impregnado com solução $1,48\text{ mol.L}^{-1}$ de cobre (Amostra CON2-C148).

As curvas de distribuição de poros, representadas na Figura 48, mostraram domínios de mesoporos entre 10 e 40 nm nos catalisadores antes e após a reação. Não se observou alteração no perfil dessas curvas, na faixa de mesoporos, indicando que, nas condições de reação, o catalisador não sofreu alterações nessa faixa de tamanho de poros. Entretanto, observou-se uma diminuição acentuada do volume de poros após a reação de DCE, na amostra mais rica em cobre (CON2-C148) o que pode ser associado à perda de cobre, concomitante com o colapso da estrutura.

Os resultados de conversão do etilbenzeno após 360 min de reação, em diferentes temperaturas, são mostrados na Tabela 17. Observa-se que, a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, os catalisadores conduziram aos mesmos valores de conversão, enquanto que o catalisador comercial não foi ativo nesta condição. Aumentando-se a temperatura de reação para $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, a conversão aumentou de modo acentuado e o catalisador comercial se tornou ativo. Nesta condição, o catalisador contendo o mais baixo conteúdo de cobre foi o mais ativo. Aumentando ainda mais a temperatura, até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, os catalisadores apresentaram valores de conversão mais baixos, indicando a desativação dos sólidos. O material contendo o teor mais baixo de cobre levou à conversão mais alta de etilbenzeno a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando que é o mais resistente à

desativação, pois o mesmo apresenta o cobre ancorado diretamente na superfície do carvão, reduzindo a possibilidade de lixiviação ou migração do metal.

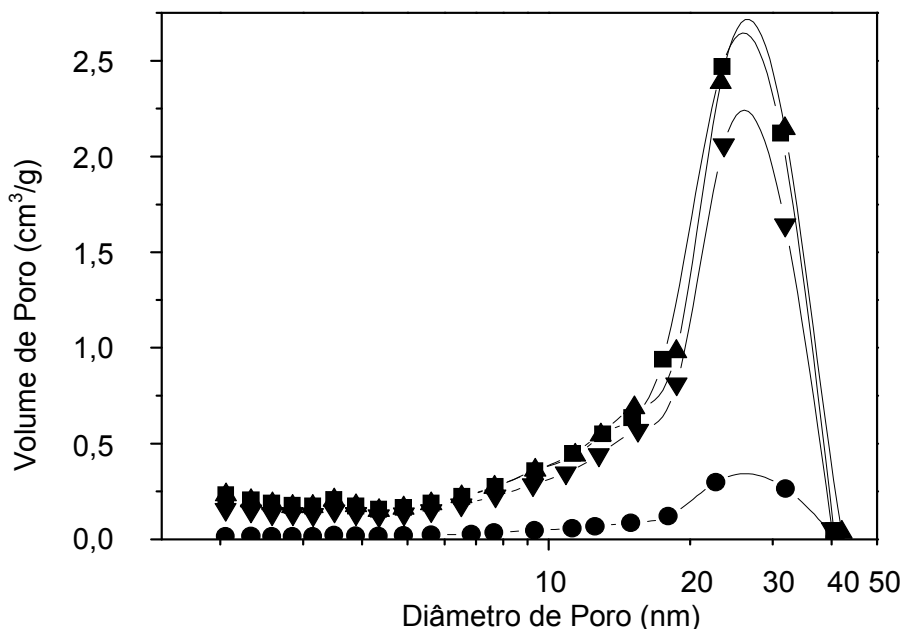


Figura 48. Curvas de distribuição de poros dos catalisadores antes [CON2-C74 (▼) e CON2-C148 (●)] e após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C [(CON2-C74 (▲) e CON2-C148 (■)]. Amostras CON2-C74 e CON2-C148: cobre suportado em carvão ativado, oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com solução 0,74 e 1,48 mol.L⁻¹ de cobre, respectivamente.

Tabela 17. Conversão de etilbenzeno após 360 min de reação sobre as Amostras CON2-C74, CON2-C148 e sobre o catalisador comercial na desidrogenação do etilbenzeno, em presença do dióxido de carbono, conduzida a 400, 500 e 600 °C. Amostras CON2-C74 e CON2-C148: cobre suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com solução 0,74 e 1,48 mol.L⁻¹ de cobre, respectivamente.

Amostras	Conversão (%)		
	400	500 °C	600 °C
CON2-C74	10	82	58
CON2-C148	10	49	nd
Comercial	-	26	8,5

nd : não determinado (-) não detectado

A Figura 49 mostra os valores de conversão, em função do tempo, na temperatura de reação de 500 °C. Nota-se que apenas o catalisador comercial conduziu a uma queda contínua da conversão em função do tempo. O catalisador

com o teor mais baixo de cobre (Amostra CON2-C74) levou a um aumento de conversão, ao longo do tempo, e estabilizou num valor mais elevado, o que pode ser atribuído à área superficial específica mais elevada e volume de poros maiores, quando comparados ao outro catalisador (Amostra CON2-C148), que apresentou um colapso da sua estrutura porosa, como mostrado na Tabela 16.

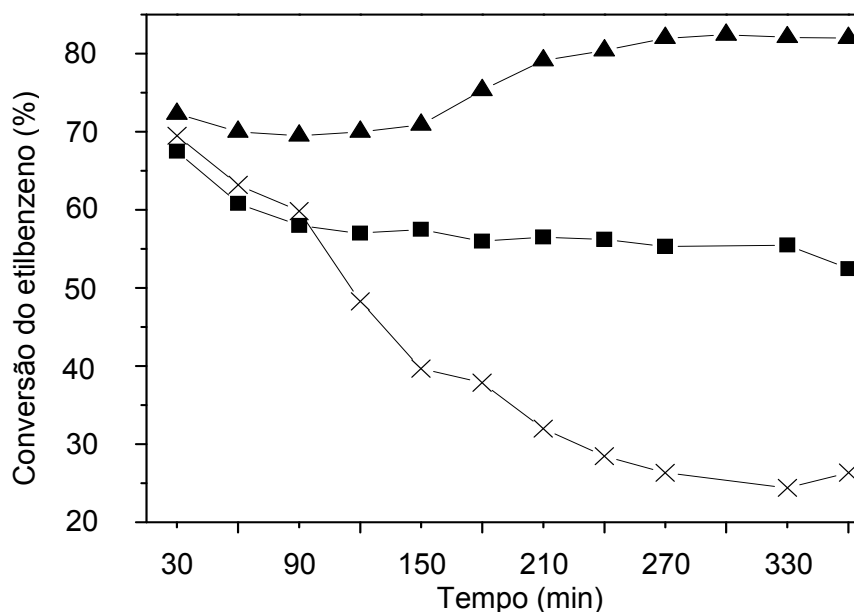


Figura 49. Conversão do etilbenzeno em função do tempo de reação sobre os catalisadores: Amostras CON2-C74 (▲) e CON2-C148 (■) e sobre o catalisador comercial (x), na desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono conduzida a 500 °C. Amostras CON2-C74 e CON2-C148: cobre suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com soluções 0,74 e 1,48 molL⁻¹ de cobre.

A Figura 50 mostra os dados de conversão de etilbenzeno sobre o catalisador com o teor mais baixo de cobre, em diferentes temperaturas. Nota-se que a conversão aumentou com a temperatura até 500 °C e a 600 °C ela diminuiu, indicando a desativação do catalisador. Por outro lado, o catalisador com teor mais alto de cobre (Amostra CON2-148), na temperatura de reação de 500 °C, apresentou uma queda de aproximadamente 14% de conversão e, após 120 min, o valor de conversão estabilizou entre 53 e 57% (Figura 51). A 400 °C, os dois catalisadores apresentaram baixos valores de conversão.

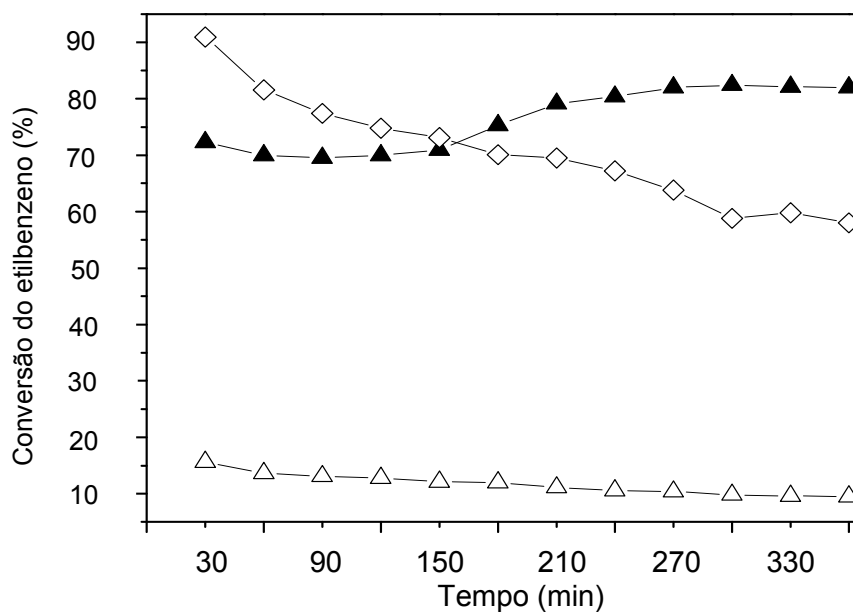


Figura 50. Conversão do etilbenzeno em função do tempo da reação na desidrogenação de etilbenzeno sobre o catalisador CON2-C74, nas temperaturas de 400 °C (Δ), 500 °C (▲) e 600 °C (◇). Amostra CON2-C74: cobre suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com uma solução de 0,74 molL⁻¹ de cobre.

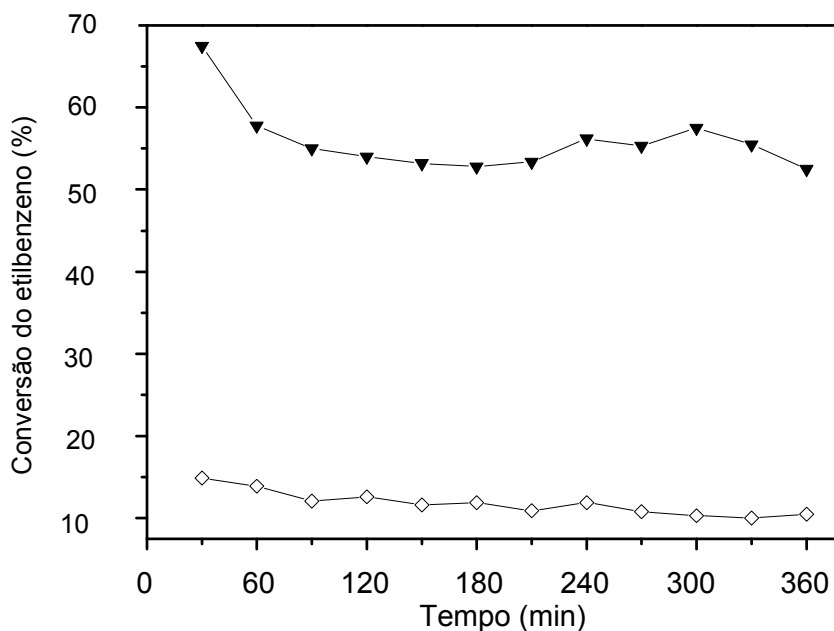


Figura 51. Conversão do etilbenzeno em função do tempo da reação na desidrogenação de etilbenzeno sobre o catalisador CON2-C148, nas temperaturas de 400 °C (◇) e 500 °C (▼). Amostra CON2-C148: cobre suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com uma solução de 1,48 molL⁻¹ de cobre.

Os dados de seletividade a estireno, após 360 min de reação, são mostrados na Tabela 18. Observa-se, em todos os casos, que esse parâmetro aumentou com a temperatura até 500 °C e diminuiu com o aumento posterior da temperatura, indicando a desativação dos sítios seletivos ao estireno. Nota-se, também, que os catalisadores obtidos são menos seletivos que o catalisador comercial, independente da temperatura empregada. Os valores mais elevados de seletividade foram obtidos a 500 °C.

Tabela 18. Seletividade a estireno dos catalisadores, após 360 min da reação de desidrogenação ao etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono, conduzida a 400, 500 e 600 °C. Amostras CON2-C74 e CON2-C148: cobre suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com soluções de 0,74 e 1,48 molL⁻¹.

Amostras	Seletividade a estireno (%)		
	400 °C	500 °C	600 °C
CON2-C74	39	65	45
CON2-C148	32	68	nd
Comercial	-	88	82

nd: não determinado (-) não detectado

A Figura 52 mostra os dados de seletividade a estireno, em função do tempo de reação dos catalisadores obtidos (CON2-C74 e CON2-C148).

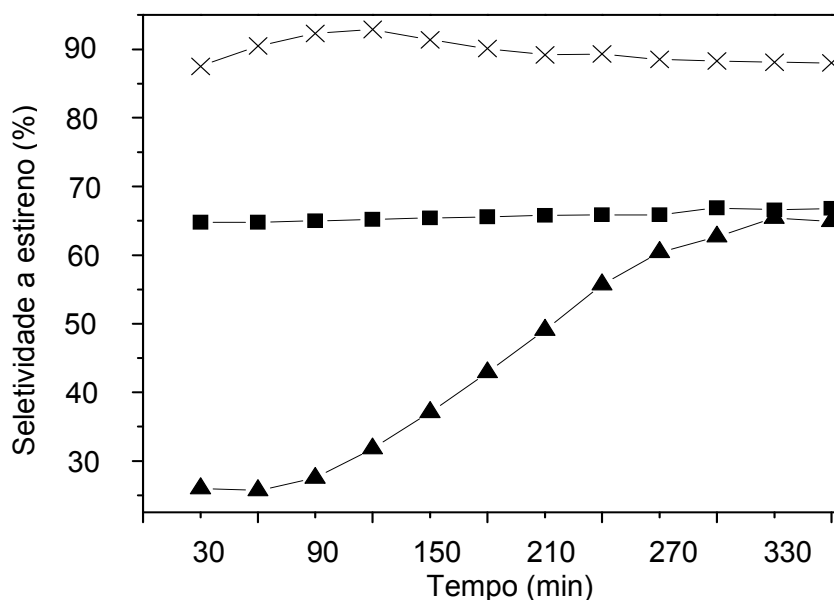


Figura 52. Seletividade a estireno dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono, conduzida a 500 °C. Amostras CON2-C74 (▲) e CON2-C148 (■): cobre suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com soluções 0,74 e 1,48 mol.L⁻¹ de cobre, respectivamente. Catalisador comercial (x).

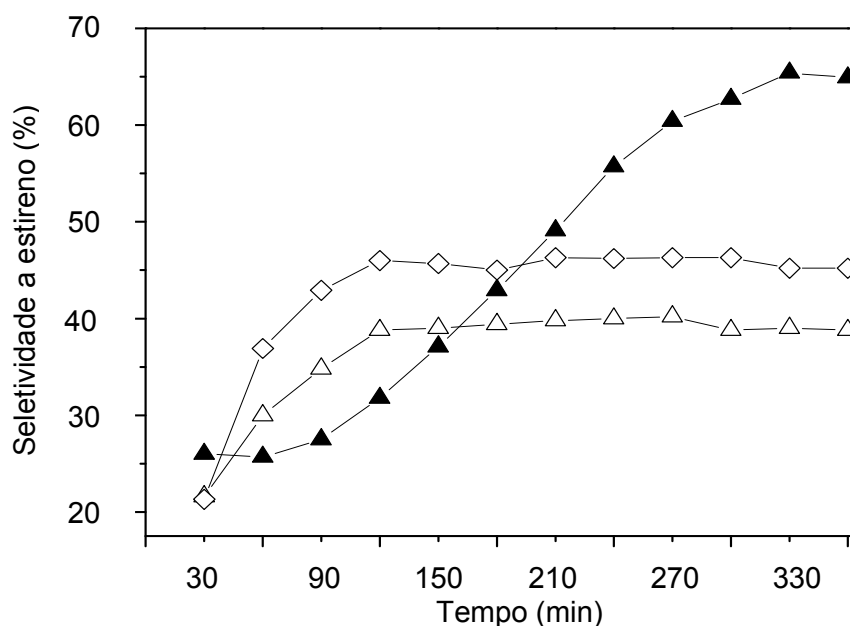


Figura 53. Seletividade a estireno do catalisador CON2-C74 na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono a 400°C (Δ), 500°C (▲) e 600°C (◇). Amostra CON2-C74: cobre suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com solução 0,74 mol.L⁻¹ de cobre.

Nota-se que o catalisador com o teor mais baixo de cobre (Amostra CON2-C74) apresentou um aumento da seletividade ao longo da reação. Por outro lado, a amostra com o teor mais elevado de cobre (Amostra CON2-C148) mostrou valores de seletividade constante ao longo do processo. De acordo com a Figura 53, na reação conduzida a 500 °C, a seletividade a estireno aumentou com o tempo e estabilizou em valores superiores às demais temperaturas. Isto pode ser associado à elevada velocidade de reação a 500 °C (Figura 50) gerando hidrogênio desde o início da reação.

As Figuras 54 e 55 mostram as curvas de seletividade a benzeno e tolueno, respectivamente, em função do tempo de reação. Nota-se que, no caso do catalisador com o teor mais baixo de cobre (Amostra CON2-C74) as seletividades a benzeno e a tolueno diminuiram com o tempo de reação, à medida que os sítios foram se tornando mais seletivos a estireno. Por outro lado, o material com o teor mais elevado de cobre (Amostra CON2-C148) mostrou seletividade mais baixa a esses produtos, desde o início da reação, de modo similar ao catalisador comercial.

Como os catalisadores obtidos apresentaram seletividade a estireno inferior àquela do catalisador comercial, adsorveu-se um promotor (magnésio) no suporte de carvão ativado polimérico com cobre para melhorar essa propriedade. A inserção desse promotor foi conduzida em um suporte menos oxidado, com o objetivo de

reduzir os sítios ácidos do material, principalmente os grupos funcionais carboxílicos e melhorar sua seletividade.

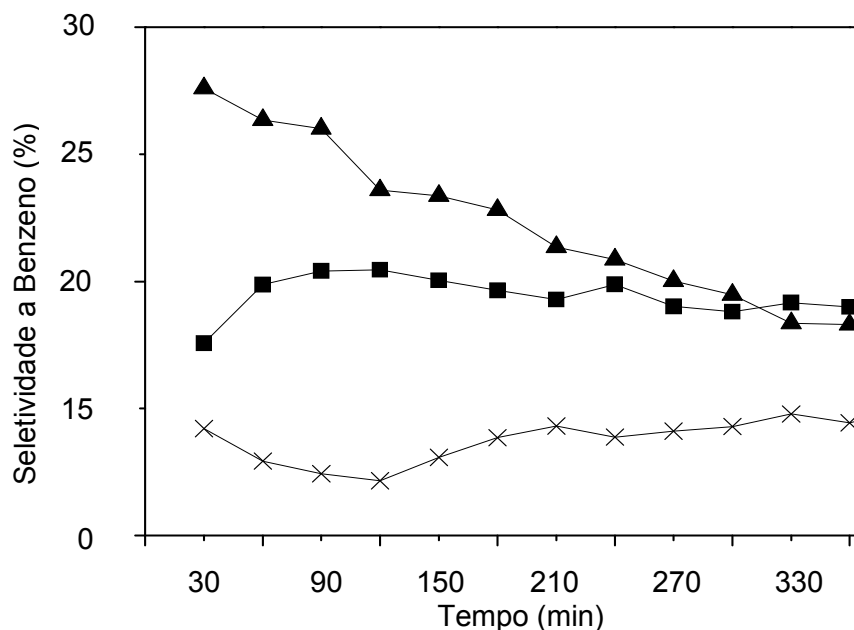


Figura 54. Seletividade a benzeno dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono, conduzida a 500 °C. Amostras CON2-C74 (▲) e a CON2-C148 (■) cobre suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com solução 0,74 mol.L⁻¹ e 1,48 mol.L⁻¹ de cobre, respectivamente. (x) Catalisador comercial.

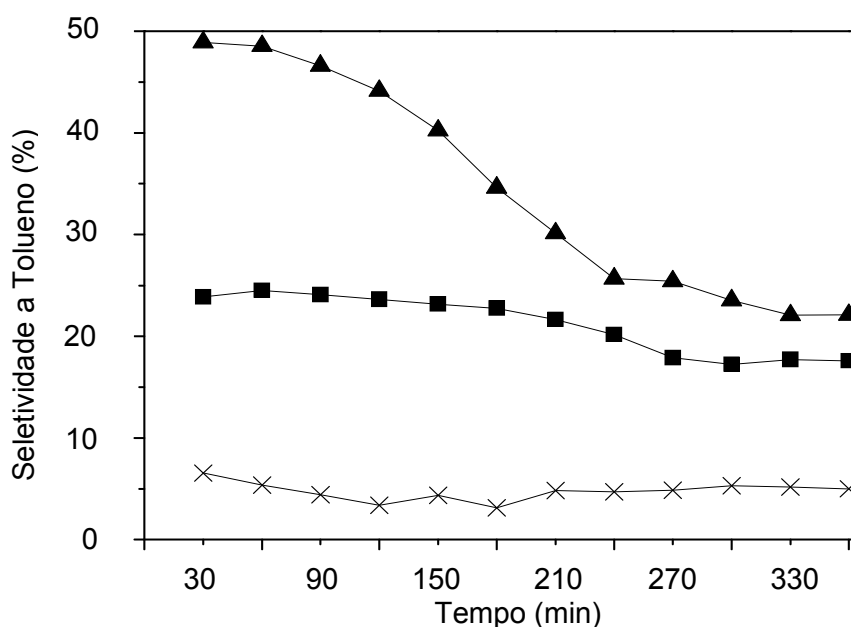


Figura 55. Seletividade a tolueno dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono, conduzida a 500 °C. Amostras CON2-C74 (▲) e CON2-C148 (■) cobre suportado em carvão ativado oxidado quatro vezes com oxigênio em nitrogênio, preparado com solução 0,74 mol.L⁻¹ e 1,48 mol.L⁻¹ de cobre, respectivamente. (x) Catalisador comercial.

4.9.1 Adsorção de íons cobre e magnésio no carvão ativado polimérico oxidado

Visando a melhorar a seletividade dos catalisadores, o carvão ativado e oxidado com mistura de oxigênio e nitrogênio a 600 °C por 2 h (Amostra CON) foi submetido à adsorção de íons Cu^{2+} e Mg^{2+} (Amostra CON-CM). Uma parte desse material foi neutralizada com hidróxido de sódio (Amostra CON-CMN) e outra parte foi oxidada também com permanganato de potássio (COPK). Para evitar a sinterização do cobre durante a desidrogenação do etilbenzeno, esse foi adsorvido em menor concentração no carvão ativado oxidado, utilizando uma solução aquosa de Cu^{2+} com concentração $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, obtendo-se a Amostra CON-C.

A Tabela 19 mostra os teores de cobre nas amostras obtidas antes e após a desidrogenação do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono. Tanto as concentrações de cobre quanto de magnésio diminuíram durante a reação, porém este efeito foi mais significativo no último caso. Esse fato pode estar relacionado com a facilidade de migração dos metais do suporte para as pérolas de quartzo do leito do reator microcatalítico, nas condições de reação.

A amostra contendo cobre e magnésio, e tratada com hidróxido de sódio (CON-CMN), apresentou maior perda da quantidade de magnésio em relação àquela não tratada (CON-CM) durante a reação. Entretanto, a concentração do íon cobre foi mantida constante, indicando que essas espécies foram estabilizadas pela neutralização dos sítios ácidos residuais. Isto mostra que o cobre está fortemente adsorvido no suporte nas condições experimentais estudadas.

Tabela 19. Concentração de cobre e magnésio adsorvido no carvão ativado oxidado, antes e após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono. Amostras CON-C: cobre suportado em carvão ativado oxidado com mistura de oxigênio em nitrogênio; CON-CM: cobre e magnésio suportados em carvão ativado oxidado com mistura de oxigênio em nitrogênio e CON-CMN: cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com mistura de oxigênio em nitrogênio e tratado com hidróxido de sódio.

Amostras	Conc. de Cu (mg.g^{-1})	Conc. de Mg (mg.g^{-1})
CON-C	2,45	0
CON-CM (antes)	2,16	1,70
CON-CM (após)	1,89	1,44
CON-CMN (antes)	1,83	1,73
CON-CMN (após)	1,81	1,16

Os resultados de análise elementar (Tabela 20) mostraram que o valor da concentração de enxofre nas amostras funcionalizadas e com cobre e magnésio adsorvidos estabilizou entre 0,55 a 0,65%, aproximadamente.

Tabela 20. Resultados de análise elementar de carbono e enxofre das amostras CON, COPK, CON-C, CON-CM e CON-CMN.

Amostra	Carbono (%)	Enxofre (%)
CON	85,2	0,65
COPK	82,9	0,56
CON-C	81,9	0,56
CON-CM	82,6	0,56
CON-CMN	84,1	0,64

As curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ do suporte carbonáceo (CON) e dos catalisadores contendo cobre e magnésio (CON-CM) e tratados com solução de hidróxido de sódio (CON-CMN), antes e após a desidrogenação do etilbenzeno, estão representadas nas Figuras 56 a 60. Os perfis são característicos de isothermas do Tipo II ou IV, com microporos associados a mesoporos. As isothermas apresentaram-se semelhantes, indicando que os processos de adsorção dos metais e neutralização dos sítios ácidos residuais com solução de hidróxido de sódio, e posterior aquecimento para secagem, não modificou a estrutura porosa do material.

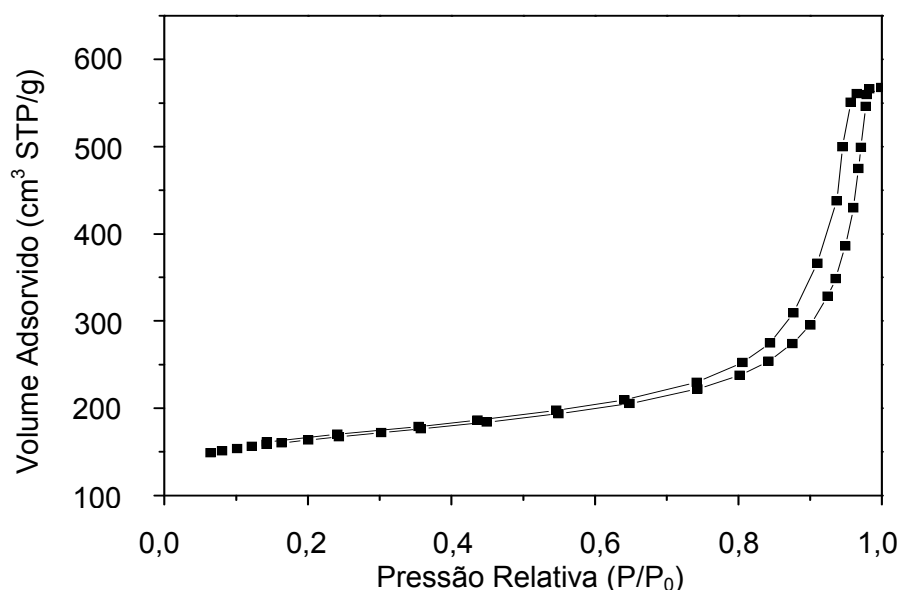


Figura 56. Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ do carvão oxidado com oxigênio em nitrogênio a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Amostra CON).

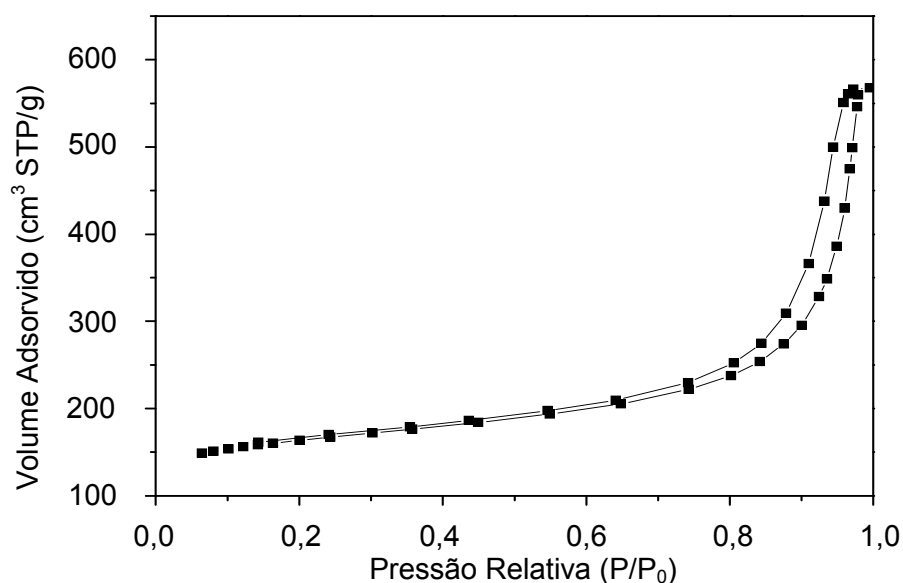


Figura 57. Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ do catalisador preparado pela adsorção de cobre e magnésio em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Amostra CON-CM) antes da desidrogenação do etilbenzeno.

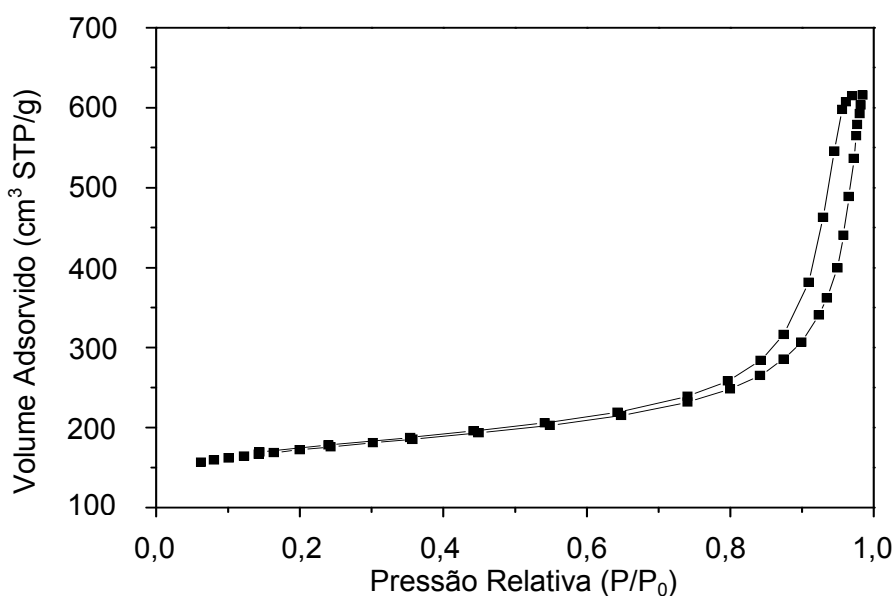


Figura 58. Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ do catalisador preparado pela adsorção de cobre e magnésio em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tratado com solução de hidróxido de sódio (Amostra CON-CMN), antes da desidrogenação do etilbenzeno.

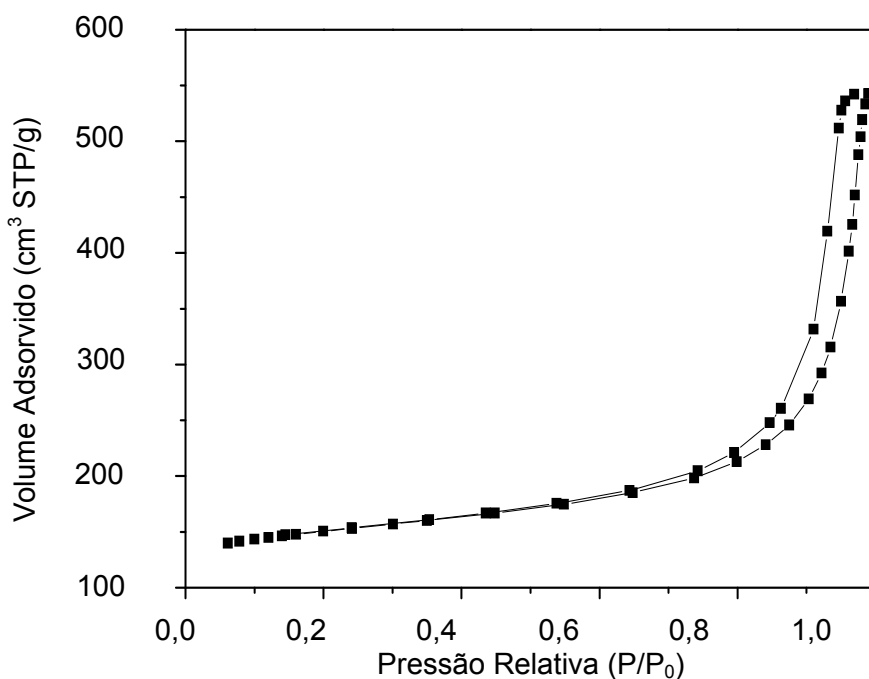


Figura 59. Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ do catalisador preparado pela adsorção de cobre e magnésio em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Amostra CON-CM) após a reação de desidrogenação do etilbenzeno.

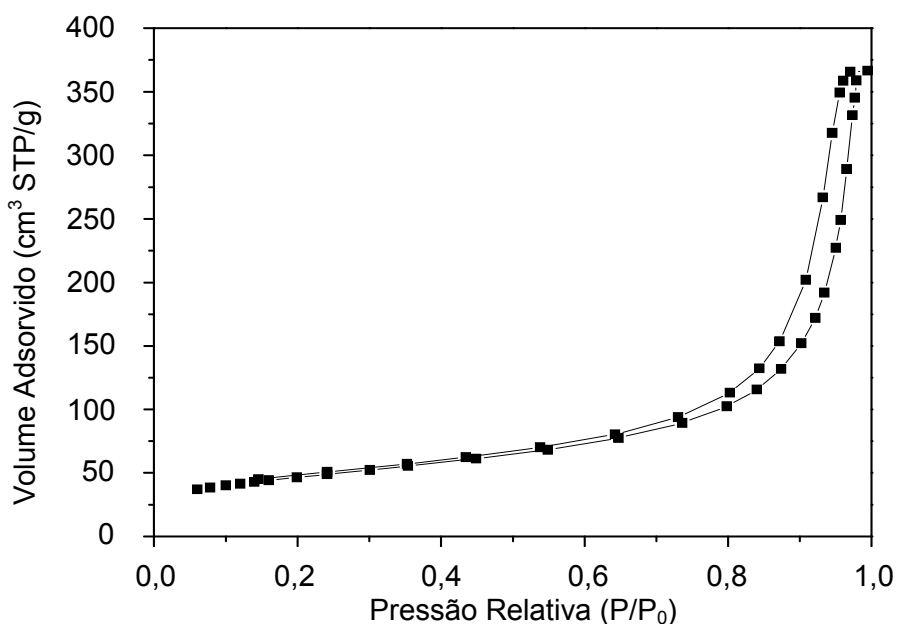


Figura 60. Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ do catalisador preparado pela adsorção de cobre e magnésio em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tratado com solução de hidróxido de sódio (Amostra CON-CMN), após a desidrogenação do etilbenzeno.

A Tabela 21 mostra que os catalisadores baseados em cobre e magnésio apresentaram uma redução de área superficial específica durante a reação, com maior comprometimento da área de microporo e redução nas dimensões médias de volume de poro. O diâmetro de poro sofreu apenas um pequeno aumento, isso mostra que a estrutura mesoporosa do material colapsou pouco nas condições de reação e o aumento do diâmetro foi ocasionado pelo colapso dos microporos para criar novos mesoporos. Observou-se que o catalisador, com sítios ácidos residuais neutralizados (CON-CMN), apresentou maior redução de área superficial específica e volume de poro após a reação, em relação àquele não neutralizado (CON-CM).

Tabela 21. Propriedades texturais dos catalisadores antes e após a desidrogenação do etilbenzeno. Amostra CON: carvão ativado oxidado com mistura de oxigênio em nitrogênio a 600°C; Amostra CON-CM: catalisador de cobre e magnésio suportados em carvão ativado oxidado com mistura de oxigênio e nitrogênio a 600 °C; Amostra CON-CMN: catalisador preparado de modo similar, com posterior tratamento com solução de hidróxido de sódio.

Amostras	S_g ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{MIC} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D (nm)
CON	595	362	0,803	13,63
CON-CM (antes)	558	333	0,729	12,78
CON-CM (após)	180	22	0,690	14,24
CON-CMN (antes)	587	356	0,795	13,52
CON-CMN (após)	166	23	0,573	13,90

As curvas de distribuição de poros dos catalisadores antes e após a reação, representadas nas Figuras 61 a 64, mostraram uma distribuição polimodal em todos os casos, com domínios de mesoporos entre 10 e 55 nm. Após a reação, a amostra não neutralizada (CON-CM) apresentou uma curva de distribuição mais estreita (entre 10 e 40 nm), mantendo o diâmetro de poro num máximo de 25 nm. Por outro lado, o sólido neutralizado (CON-CMN), após a reação, manteve praticamente a mesma faixa de distribuição, mas com um deslocamento do diâmetro máximo de poro de 30 para 25 nm.

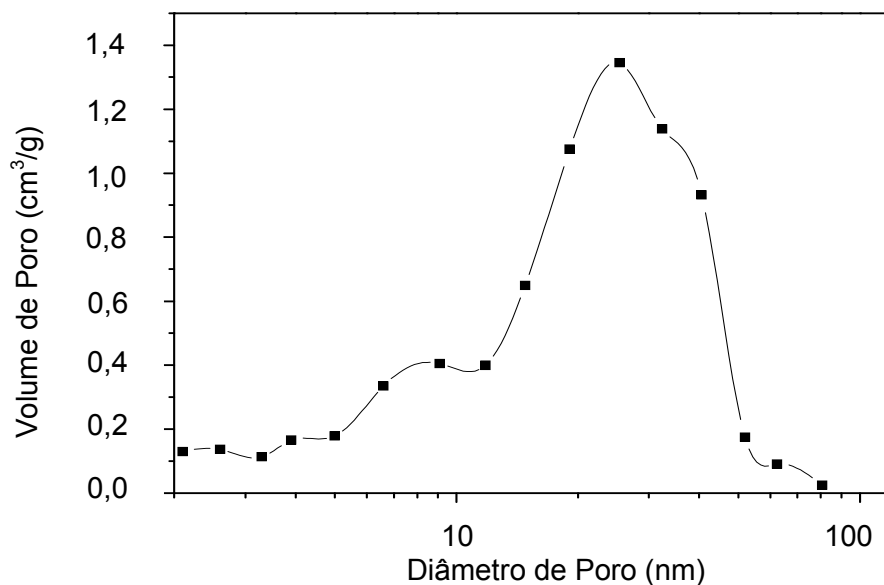


Figura 61. Curva de distribuição de poros do catalisador de cobre e magnésio suportados em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM), antes da desidrogenação do etilbenzeno.

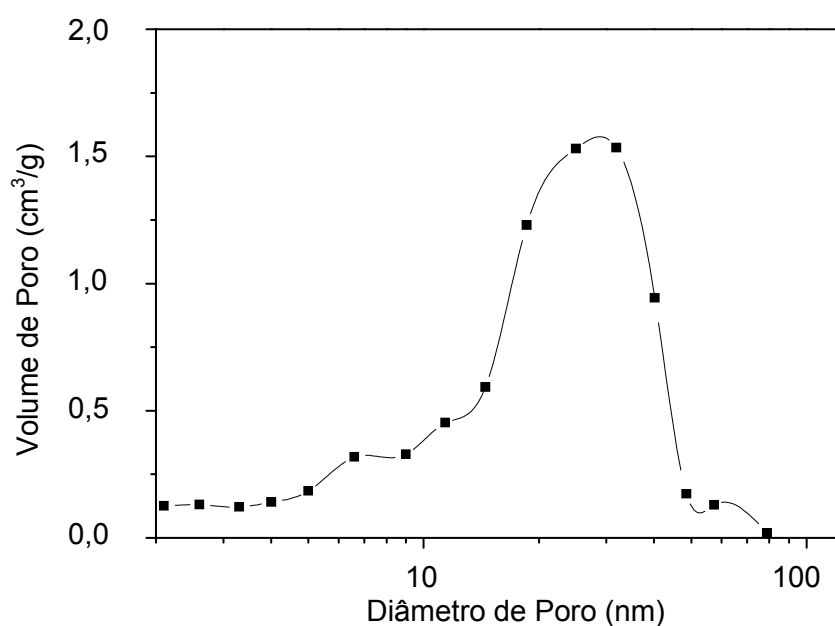


Figura 62. Curva de distribuição de poros do catalisador de cobre e magnésio suportados em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C e tratado com solução de hidróxido de sódio (Amostra CON-CMN), antes da desidrogenação do etilbenzeno.

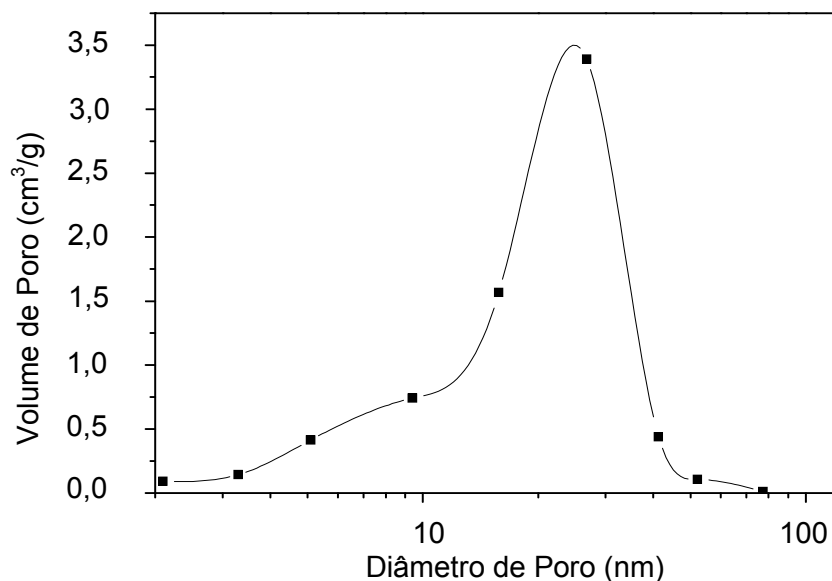


Figura 63. Curva de distribuição de poros do catalisador de cobre e magnésio suportados em carvão oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM), após a desidrogenação do etilbenzeno.

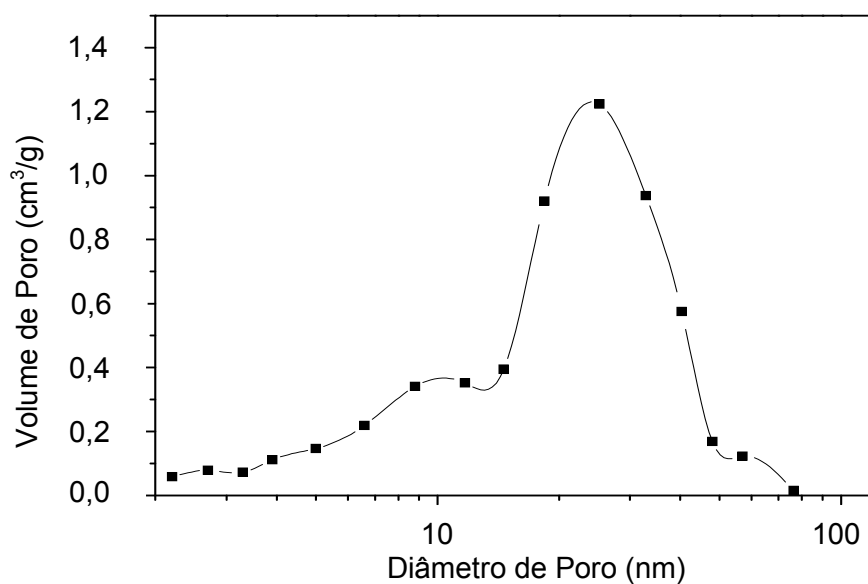


Figura 64. Curva de distribuição de poros do catalisador de cobre e magnésio suportados em carvão ativado oxidado com oxigênio e nitrogênio a 600 °C e tratado com solução de hidróxido de sódio (Amostra CON-CMN), após a desidrogenação do etilbenzeno.

As Figuras 65 e 66 mostram os difratogramas de raios X da Amostra CON-CM, antes e após a reação. Não se observou nenhum pico referente a fases contendo os metais, o que pode ser atribuído a pouca quantidade de íons Cu^{2+} e Mg^{2+} adsorvidos e/ou ao pequeno tamanho de partícula, sugerindo uma elevada

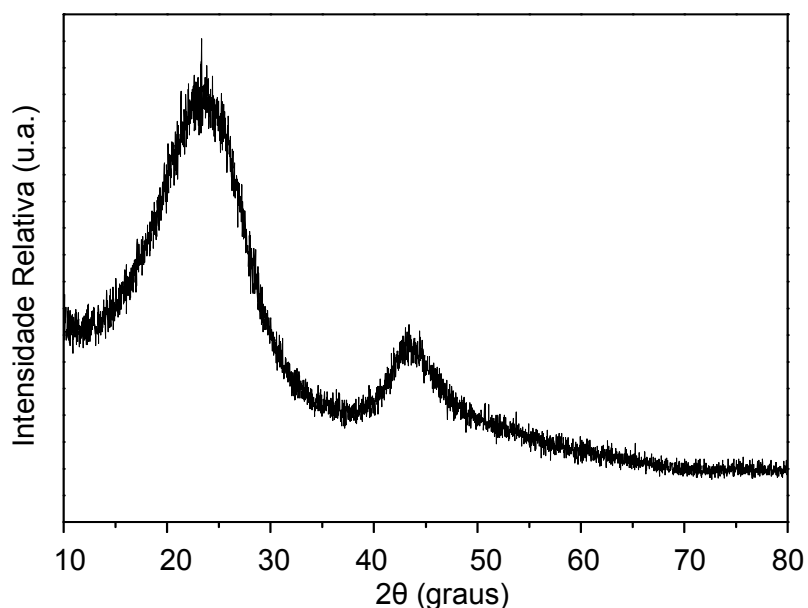


Figura 65. Difratoograma de raios x do catalisador de cobre e magnésio suportados em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM) antes da desidrogenação do etilbenzeno.

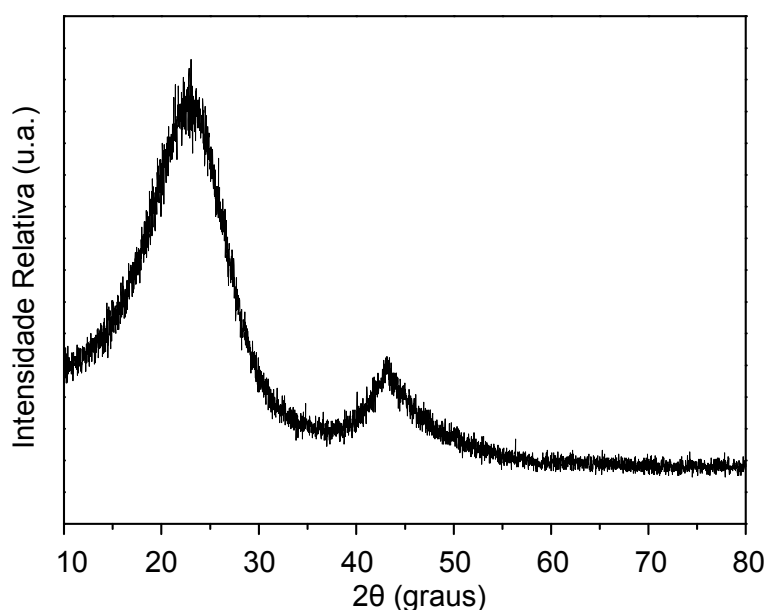


Figura 66. Difratoograma de raios X do catalisador de cobre e magnésio suportados em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM) após a desidrogenação do etilbenzeno.

dispersão dos metais no suporte. Entretanto, pode-se perceber uma tendência a uma organização estrutural do material amorfo (polímero precursor) em pequenas zonas de cristalinidade (halo entre 2θ igual a 35° a 50°) (LI *et al.*, 2002). A Amostra CON-CMN apresentou difratogramas de raios X semelhantes aos da Amostra CON-CM.

As Figuras 67 a 71 mostram as imagens de MEV e os espectros de EDS dos materiais obtidos. As micrografias do suporte de carvão ativado, e oxidado com mistura de oxigênio em nitrogênio a 600 °C por 2 h (CON) e com cobre adsorvido (CON-C), revelaram que o processo de oxidação e adsorção de cobre, com posterior aquecimento, não provocaram danos na superfície das esferas (Figuras 67 a 69). No caso da amostra não neutralizada (antes e após a reação) não houve fraturas ou rupturas em grandes proporções nas esferas do catalisador, ao longo da sua síntese ou na sua utilização na reação. Os espectros de EDS (Figuras 70 e 71), da Amostra CON-CM, antes e após a reação, mostraram que não foi possível detectar e quantificar o cobre e magnésio por essa técnica. Neste caso, os raios X são distribuídos no espectro por ordem de sua energia e mais comumente do menor para o maior número atômico. Somente os elétrons secundários do Tipo I (gerados quando o elétron primário interage numa região menor que 5λ) fornecem informações da superfície. À medida que o número atômico aumenta, a proporção dos elétrons secundários do Tipo I em relação ao Tipo II (gerados pelos elétrons retroespalhados) cai consideravelmente. Em todas as amostras a quantidade de carbono é dominante, e a contribuição de sinal dos elétrons secundários do Tipo I do carbono é de aproximadamente 87%, caindo para cerca de 50% no caso do cobre. Isto justifica o não aparecimento das bandas de cobre e magnésio em baixas concentrações e o baixo coeficiente de emissão de elétrons dos metais. Como a formação de elétrons secundários ocorre, principalmente, devido às interações inelásticas entre o elétron primário e elétrons da camada de condução (que no caso dos metais são muito abundantes), ocorrem diminuições do caminho livre médio (EZQUIVEL, 2001).

Também não foi detectada a presença de enxofre por EDS nos sólidos pois, apesar dos elétrons secundários serem formados em todo o volume de interação do feixe eletrônico com a amostra, somente aqueles gerados numa distância em que possa haver escape é que darão informações da amostra. Como o enxofre faz parte da estrutura interna do material, pois o mesmo foi decomposto na superfície durante o processo de carbonização do polímero, não foi possível sua identificação através dos raios X emitidos pela amostra, na interação com o feixe eletrônico. A técnica de EDS alcança regiões com até 1 μm de diâmetro e em quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra (EZQUIVEL, 2001).

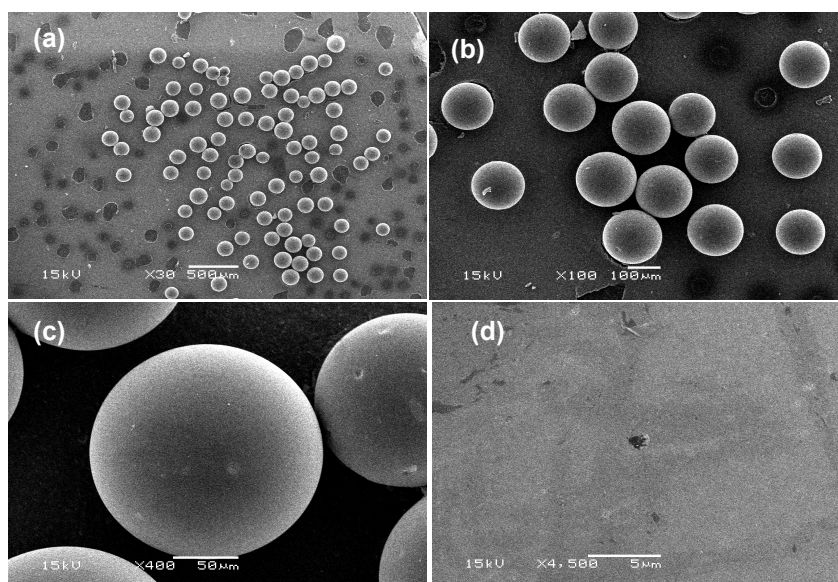


Figura 67. Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 800 °C (Amostra CON), antes da desidrogenação do etilbenzeno, com aumento de (a) 30x, (b) 100x, (c) 400x e (d) 4500x.

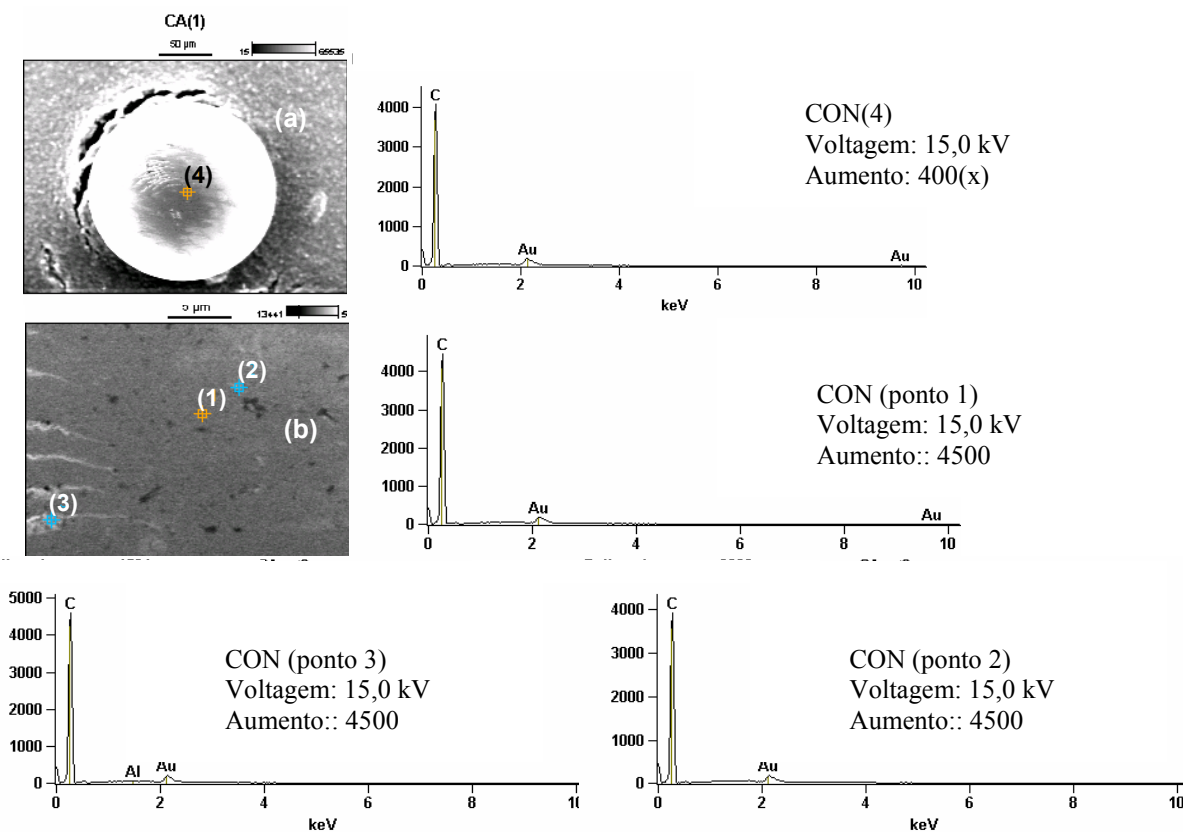


Figura 68. Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON), antes da desidrogenação do etilbenzeno, com aumento de (a) 400x e (b) 4500x e os respectivos espectros de EDS.

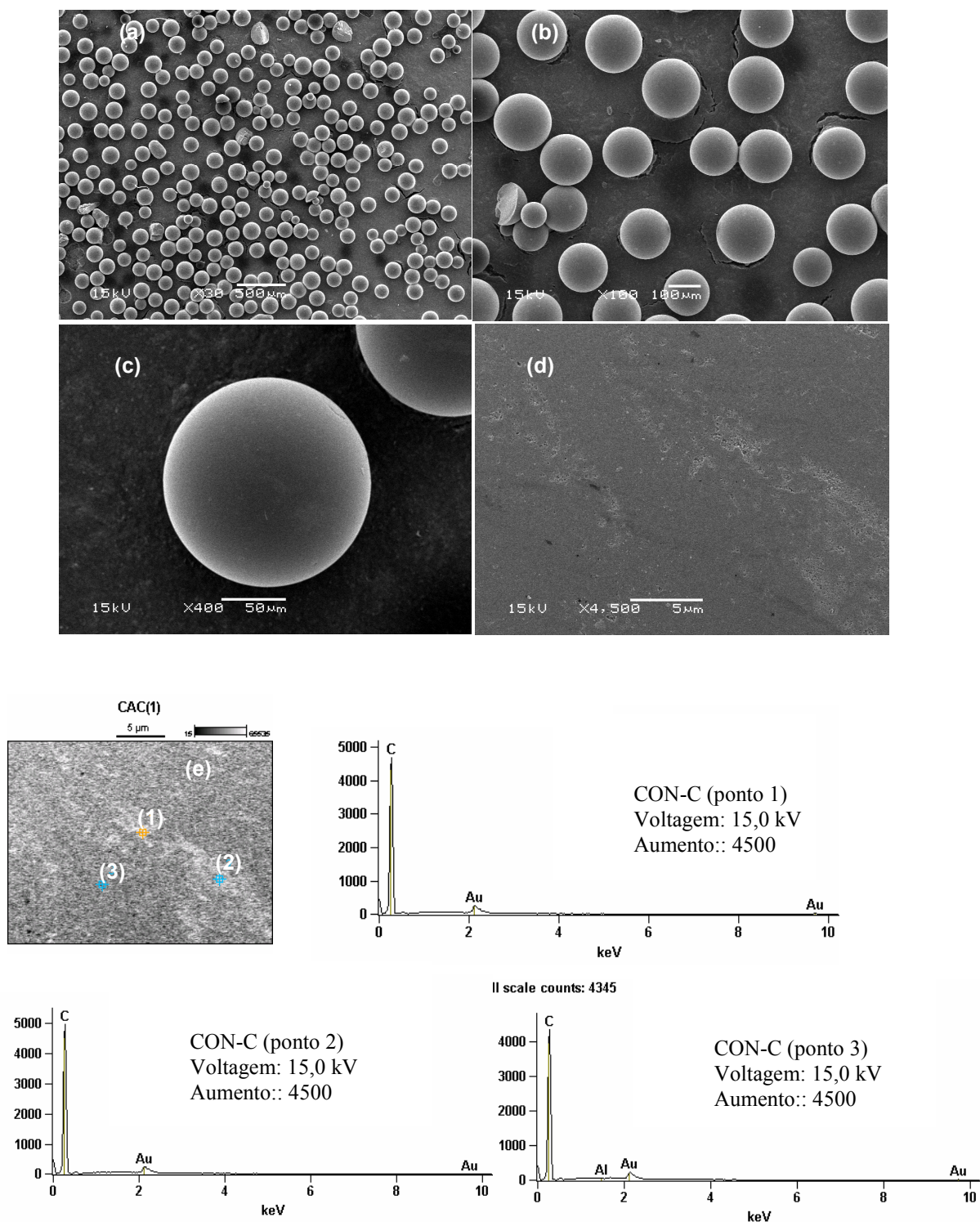


Figura 69. Micrografia eletrônica de varredura do catalisador de cobre suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 800 °C (Amostra CON-C) antes da desidrogenação do etilbenzeno, com ampliação de (a) 30x, (b) 100x, (c) 400x, (d) 4500x e (e) 4500x e os espectros de EDS correspondentes.

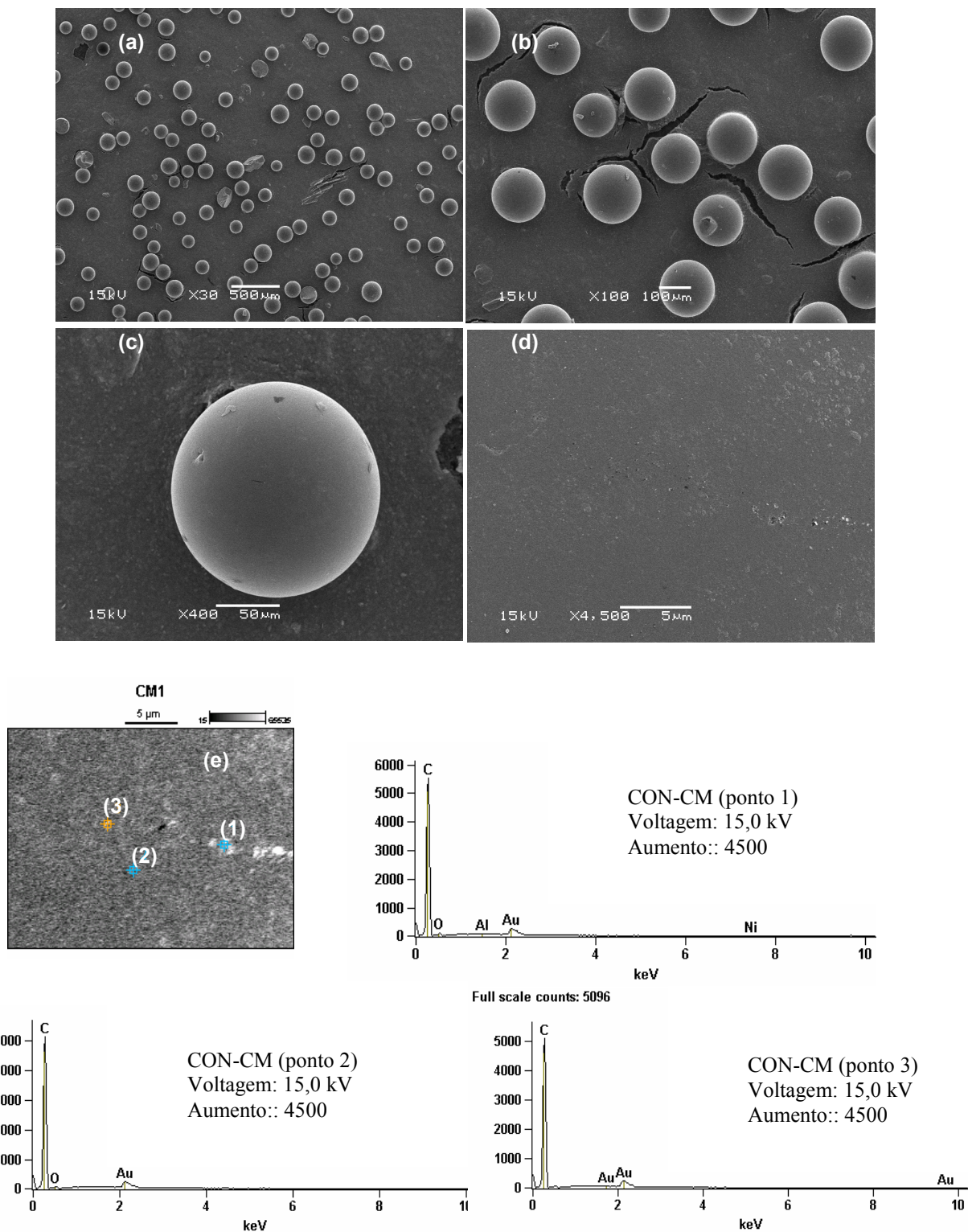


Figura 70. Micrografia eletrônica de varredura do catalisador de cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM), antes da desidrogenação do etilbenzeno. Ampliação de (a) 30x, (b) 100x, (c) 400x, (d) 4500x e (e) 4500x e os espectros de EDS correspondentes.

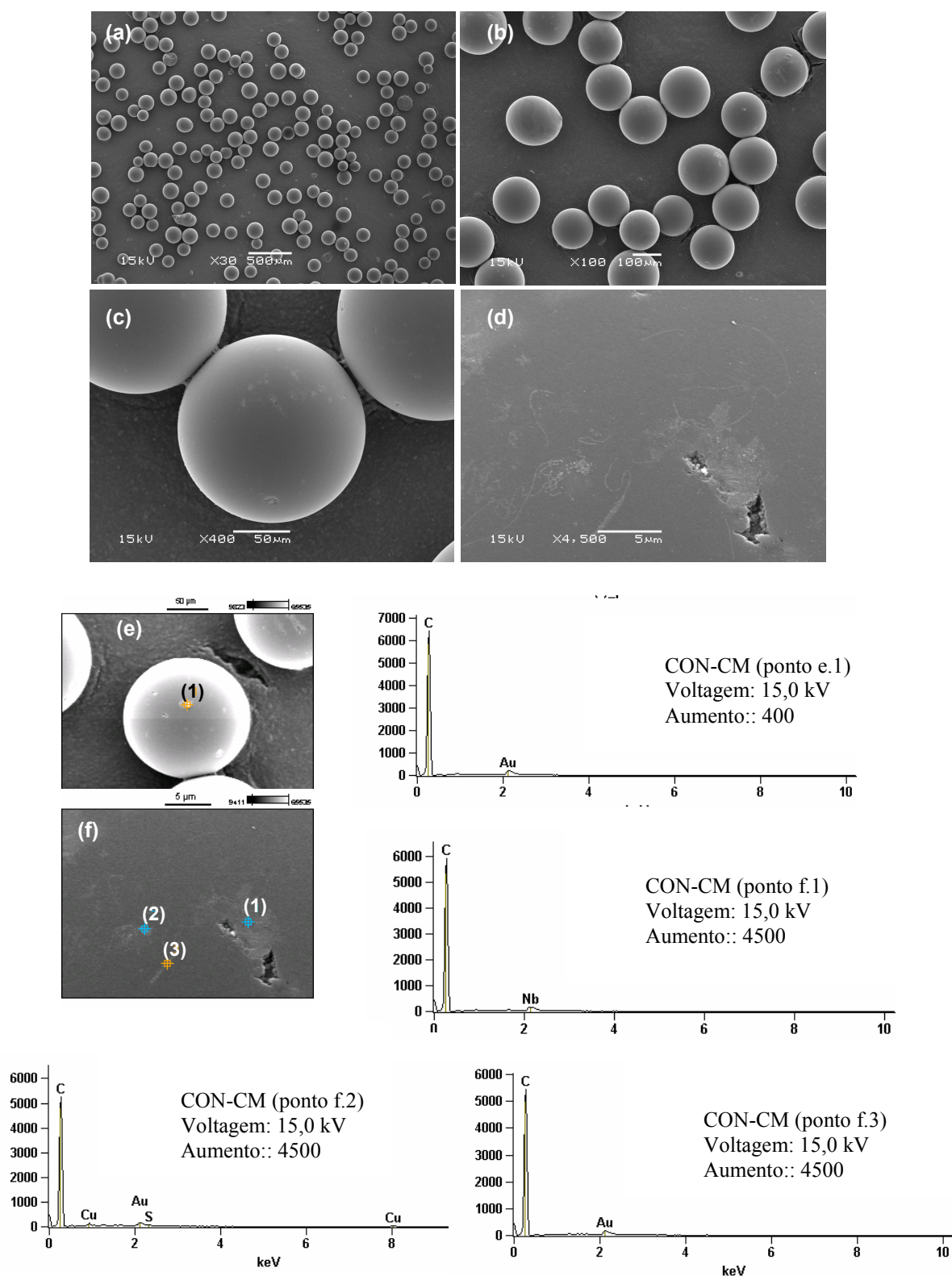


Figura 71. Micrografia eletrônica de varredura do catalisador de cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM), após a desidrogenação do etilbenzeno. Ampliação de (a) 30x, (b) 100x, (c) 400x, (d) 4500x, (e) 400x e (f) 4500x e os espectros de EDS correspondentes.

As curvas termogravimétricas dos catalisadores (Figuras 72 e 73) mostraram que a amostra não neutralizada (CON-CM) apresentou, no intervalo de 25 a 460 °C, uma perda de massa de 7% devido à saída de água adsorvida e decomposição de grupos funcionais carboxílicos. Observou-se, também, uma perda de massa de 5% no intervalo de temperatura de 460 a 500 °C, devido à decomposição de carbonatos metálicos voláteis, na temperatura de reação e decomposição de grupos funcionais oxigenados, catalisada pelos metais na superfície do carvão. Após aquecimento até 800 °C, o catalisador apresentou perda de massa (7%), podendo-se inferir que as reações de decomposição e perda de metais continuaram a ocorrer. Essa amostra apresentou uma perda de massa total de 19%.

De acordo com a Figura 73, a curva de TG da amostra neutralizada (CON-CMN) mostrou uma perda de massa de 2%, no intervalo de temperatura 25 a 460 °C. Isto pode ser atribuído a um processo de secagem mais eficiente, após a neutralização e lavagem desse material e menor quantidade de grupos funcionais carboxílicos na superfície, para serem decompostos; esses grupos foram possivelmente eliminados e convertidos a outros grupos funcionais durante a neutralização com hidróxido de sódio. No intervalo de temperatura de 460 a 500 °C, houve uma elevada perda de massa (10%) em relação ao catalisador sem neutralização, o que pode ser atribuído à decomposição de grupos oxigenados, formados a partir dos grupos carboxílicos. Além disso, também podem ter sido decompostos grupos oxigenados já existentes na amostra (carbonatos metálicos voláteis e metais fracamente adsorvidos). Isto foi confirmado pela maior perda de concentração de metais, nas condições de reação (Tabela 19). Após aquecimento de 500 °C até 800 °C, o catalisador ainda apresentou perda de massa (7%), indicando a continuidade das reações de decomposição e perda de metais. A perda de massa total desse catalisador também foi de 19%, sugerindo que tenha havido uma compensação da massa de água perdida na amostra não neutralizada, com a maior redução de massa dos metais pela neutralizada.

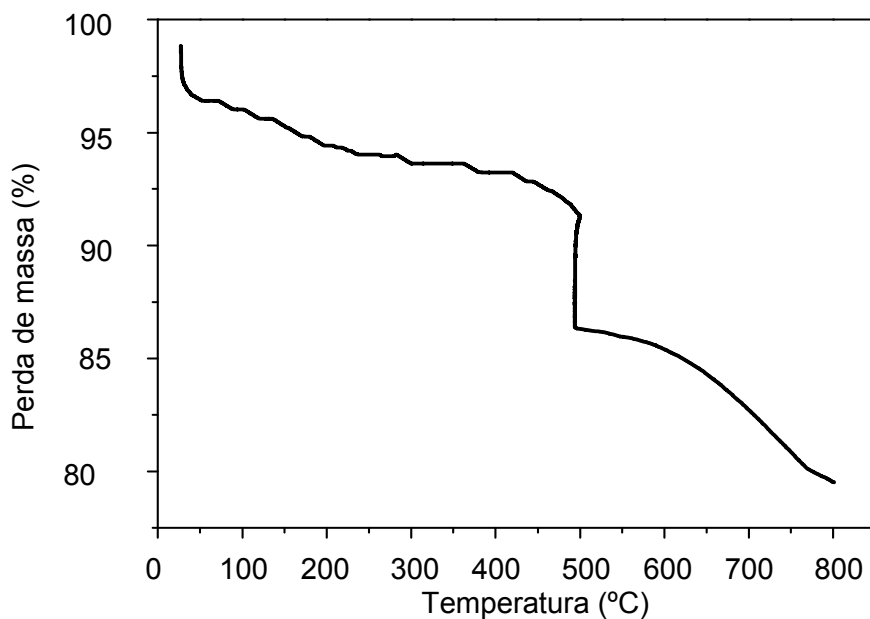


Figura 72. Curva de TG do catalisador com cobre e magnésio suportados em carvão ativado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM).

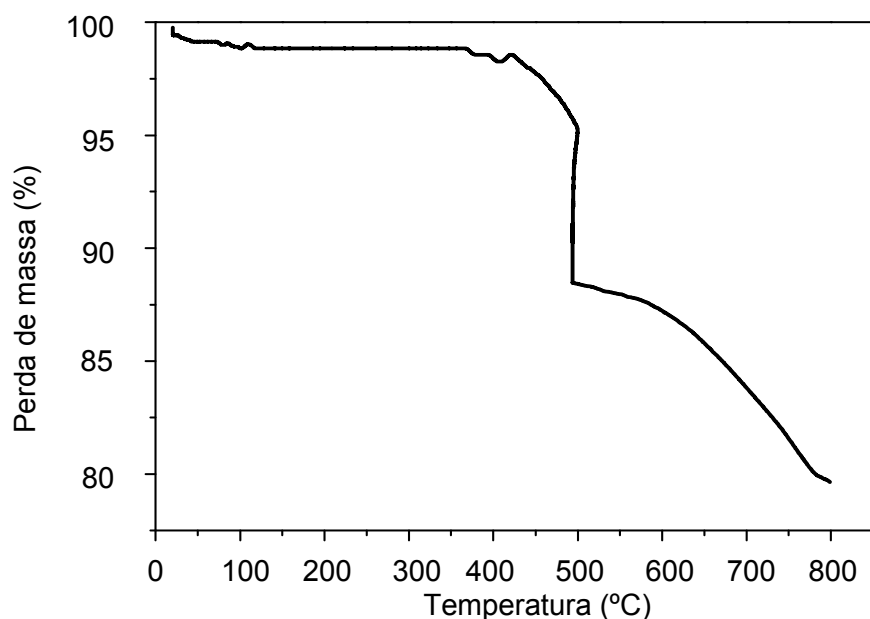


Figura 73. Curva de TG do catalisador de cobre e magnésio suportados em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C e tratado com solução de hidróxido de sódio (Amostra CON-CMN).

Os espectros de TPD normalizados dos catalisadores são mostrados na Figura 74. Pode-se verificar que, de forma geral, a curva do catalisador não neutralizado (CON-CM) apresentou um pico de maior intensidade entre 100 e 400

°C, que pode ser atribuído a uma maior quantidade de grupos funcionais carboxílicos em relação ao carvão ativado oxidado (CON), que apresentou varios picos de grupos carboxílicos em menor intensidade. Em temperaturas mais altas, entre 350 °C e 700 °C, foram detectados dois picos em 450 e 630 °C no espectro de TPD do carvão ativado oxidado, atribuídos a anidridos carboxílicos e lactonas. Percebe-se, também, que em temperaturas superiores a 950 °C, todos os grupos funcionais oxigenados foram removidos do carvão ativado oxidado, enquanto que no catalisador CON-CM esse valor foi superior a 1000 °C, indicando que os metais estabilizaram termicamente os grupos funcionais, em concordância com trabalho anterior (SUBRAHMANYAM, 2005). Além disso, o deslocamento do pico de decomposição dos grupos carbonila e quinona, de 850 para 950 °C, no suporte CON e no catalisador CON-CM, respectivamente, pode ser justificado pela maior estabilidade desses grupos na presença dos metais.

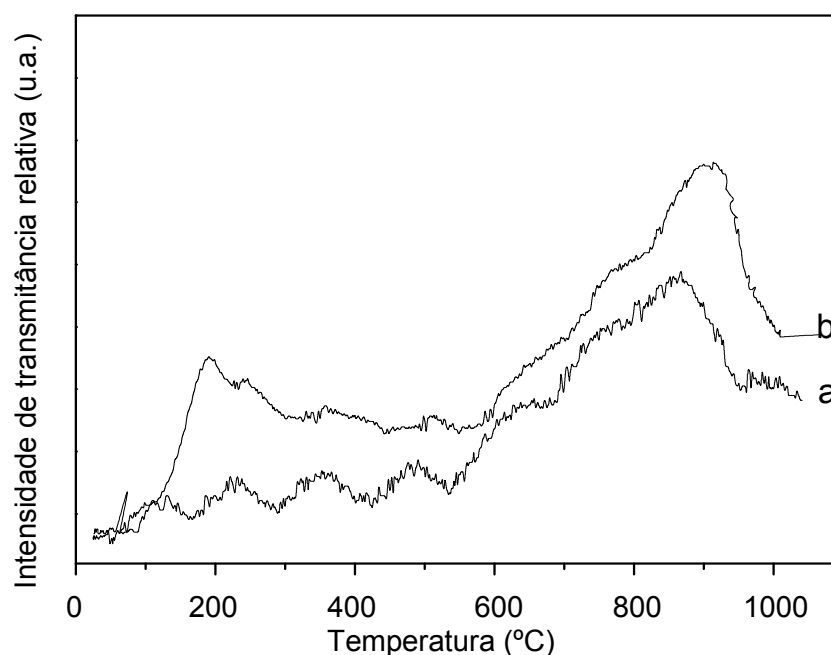


Figura 74. Espectros de TPD normalizados das amostras (a) carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (CON) e (b) cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (CON-CM).

Os picos correspondentes aos grupos funcionais de anidridos carboxílicos e éteres, que deveriam ter sido decompostos entre 100 e 400 °C, do carvão ativado oxidado (CON), podem ter sido modificados para formar outros grupos funcionais devido ao efeito de temperatura combinado com a presença de metais. Esses

grupos ácidos, ligados a anéis poliaromáticos, são susceptíveis à mesoisomerização e rearranjos, transformando-se em grupos mais estáveis (anidridos e lactonas), como pode ser observado pelos picos mais intensos entre 700 e 1000 °C, na curva da amostra não neutralizada (CON-CM). Na Figura 75 está representada (a) a transformação do ácido carboxílico aromático em lactonas; (b) a transformação de ácido carboxílico em lactois e (c) a transformação de grupos fenólicos em pontes oxigenadas entre anéis (PUENTE *et al.*, 1997).

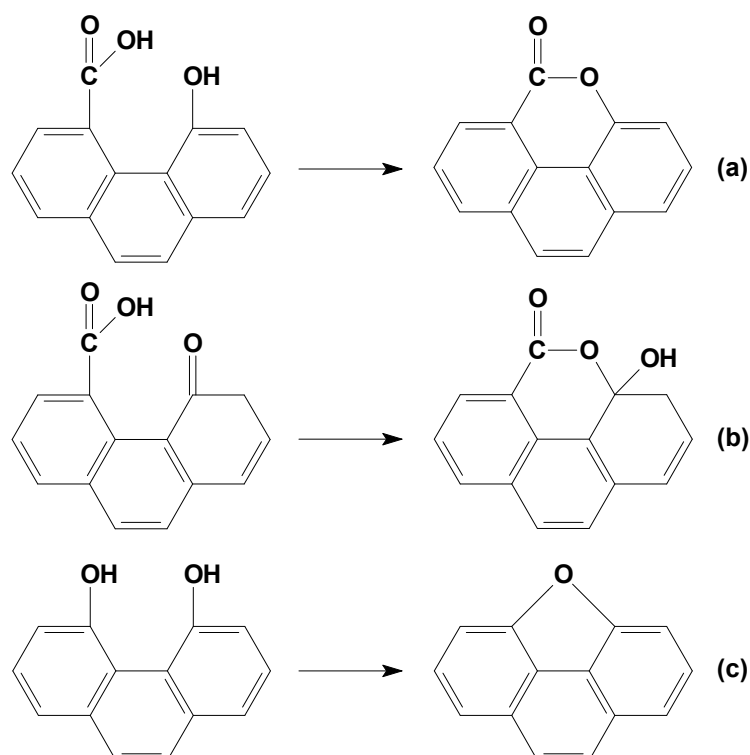


Figura 75. Mecanismos de transformação de grupos funcionais por efeito de temperatura e de metais: transformação de (a) ácido carboxílico aromático em lactonas; (b) ácido carboxílico em lactois e (c) grupos fenólicos em pontes oxigenadas entre anéis (PUENTE *et al.*, 1997).

4.9.1.1. Avaliação dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno

Os resultados de conversão de etilbenzeno e seletividade a estireno dos catalisadores, após 360 min de reação de desidrogenação do etilbenzeno, na temperatura de 500 °C, são mostrados na Tabela 22. Observa-se que o catalisador baseado em cobre e magnésio neutralizado com hidróxido de sódio (CON-CM) apresentou os valores mais altos de conversão e seletividade a estireno. Isto pode

ser atribuído à capacidade de reduzir as propriedades ácidas dos grupos funcionais superficiais, minimizar a sinterização do cobre e facilitar rearranjos e mesoisomerização de grupos ácidos. Além disso, a neutralização dos grupos funcionais residuais do sólido com hidróxido de sódio deve ter promovido reações de hidrólise alcalina, acelerando o processo de mesoisomerização com formação de grupos anidridos e lactônicos. A amostra de carvão ativado oxidado com permanganato de potássio (COPK) conduziu a uma baixa conversão e ao segundo valor mais alto de seletividade em concordância com resultados anteriores (PUENTE *et al.*, 1997). Observa-se, também, que as áreas superficiais específicas pouco influenciaram nos valores de conversão e seletividade.

Tabela 22. Conversão de etilbenzeno e seletividade a estireno dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 500 °C e área superficial específica dos catalisadores. Amostras CON-CM e CON-CMN: carvão ativado produzido a partir do copolímero com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, sulfonado, calcinado, carbonizado e ativado, seguido de oxidação com uma mistura de oxigênio em nitrogênio, com cobre e magnésio (CON-CM) ou contendo cobre e magnésio e tratado com solução de hidróxido de sódio (CON-CMN). A Amostra COPK foi obtida pela oxidação do carvão ativado com solução de permanganato de potássio.

Amostra	Conversão (%)	Seletividade (%)	S_g ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_g^* ($m^2 \cdot g^{-1}$)
COPK	7,5	35	574	74
CON-CM	15	28	558	180
CON-CMN	20	65	587	166

S_g^* = após a reação de desidrogenação do etilbenzeno.

As Figuras 76 a 79 mostram os valores de conversão do etilbenzeno, em função do tempo, na temperatura de reação de 500 °C. Os catalisadores CON-CM (Figura 77) e CON-CMN (Figura 78) apresentaram comportamentos opostos em relação aos valores de conversão, ou seja, o primeiro mostrou um aumento de conversão, enquanto que segundo mostrou uma diminuição nos valores de conversão; porém, ambos estabilizaram após 240 min de reação. Os valores de conversão, sobre a Amostra COPK (Figura 79), sofreram queda após 120 min de reação. A Amostra CON-C apresentou uma queda inicial da conversão até 120 min de reação e uma posterior estabilização em 54 % de conversão de etilbenzeno.

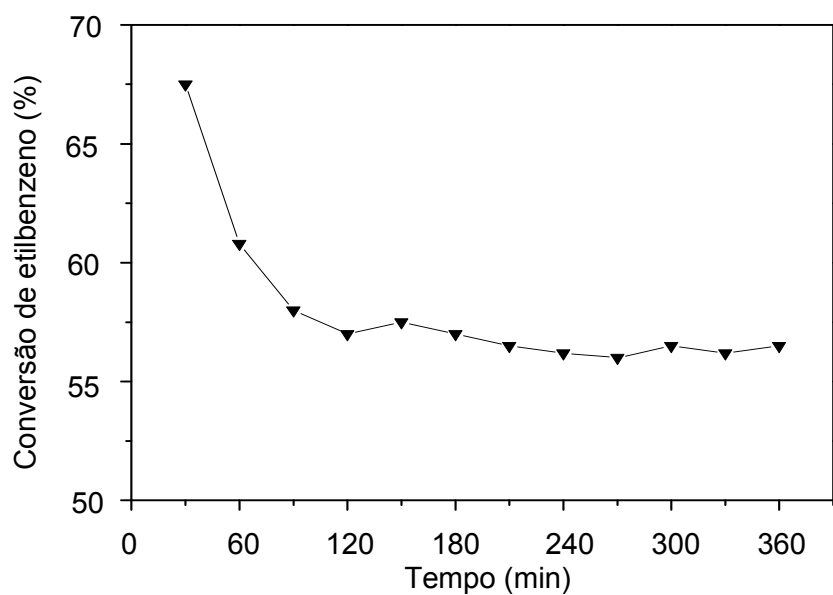


Figura 76. Conversão de etilbenzeno na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, sobre o catalisador de cobre suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (CON-C) (▼).

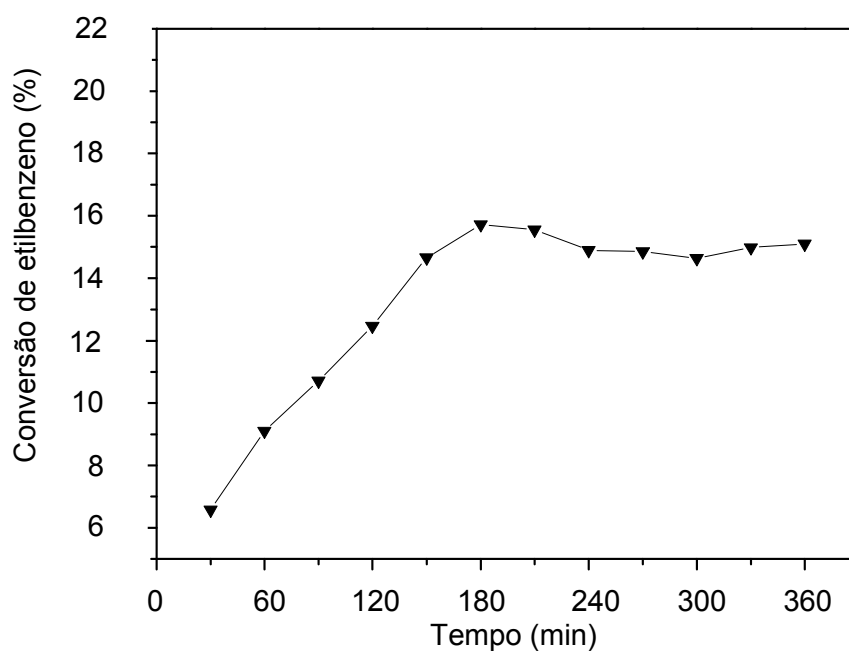


Figura 77. Conversão em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, sobre o catalisador de cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM) (▼).

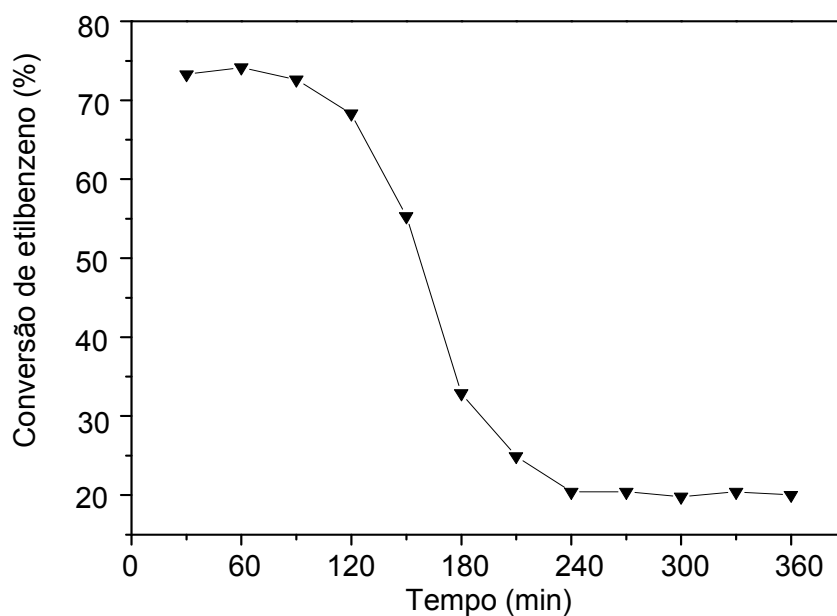


Figura 78. Conversão em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, sobre o catalisador de cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C e tratado com hidróxido de sódio (Amostra CON-CMN) (▼).

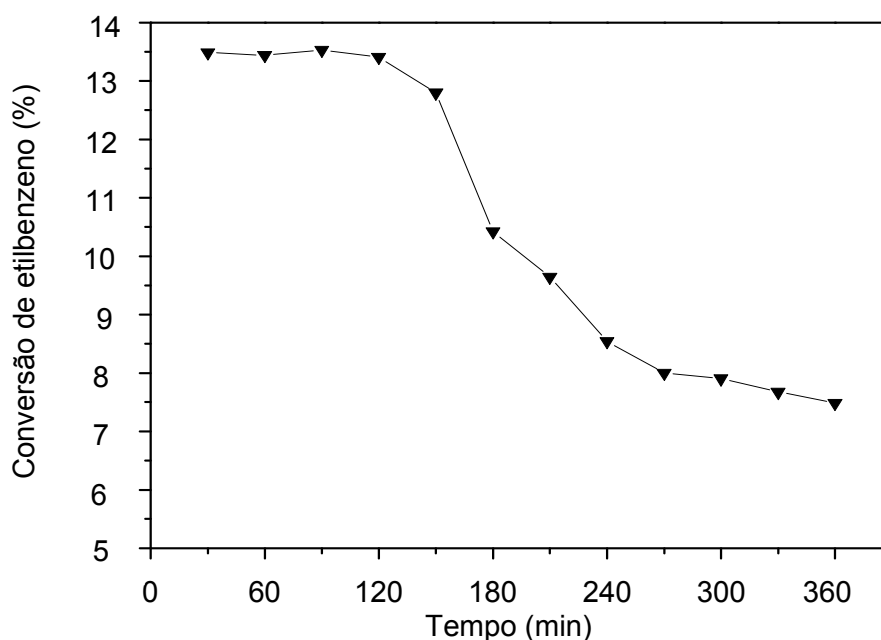


Figura 79. Conversão em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, sobre o carvão ativado oxidado com solução de permanganato de potássio (Amostra COPK) (▼).

As curvas de seletividade a estireno dos catalisadores e do carvão ativado oxidado com permanganato de potássio (Figuras 80 a 83), obtidas após 360 min de reação, mostraram que o sólido com cobre e magnésio (CON-CM) (Figura 81) apresentou uma queda de seletividade com o tempo, enquanto aquele contendo cobre e magnésio e neutralizado com hidróxido de sódio (CON-CMN) (Figura 82) mostrou um constante aumento de seletividade e posterior estabilização após 210 min de reação. Enquanto que o sólido com cobre adsorvido apresentou uma curva de seletividade com constante queda (Figura 80). Observou-se, também, que o suporte oxidado com permanganato de potássio (Figura 83) mostrou um incremento da seletividade até 150 min e uma queda pouco acentuada após 180 min de reação, não se estabilizando até o tempo de 360 min.

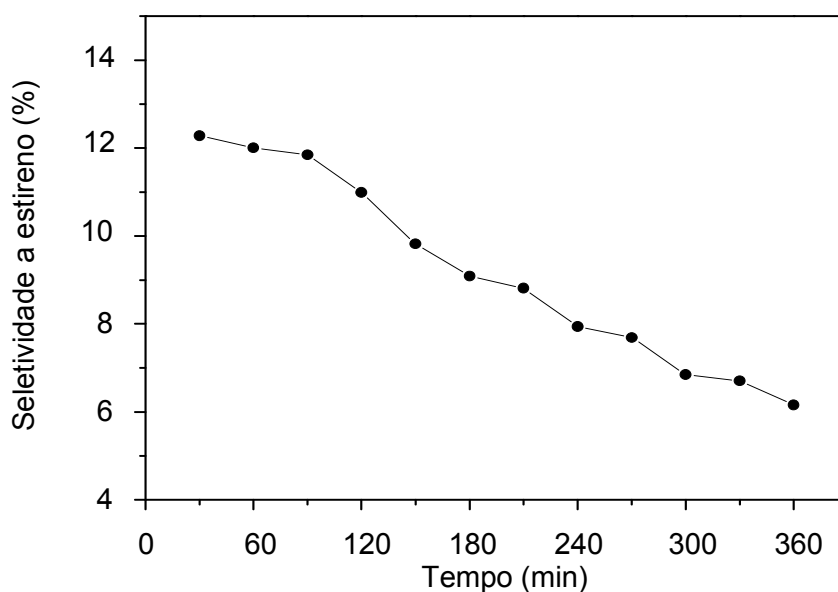


Figura 80. Seletividade a estireno na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, sobre o catalisador de cobre suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (CON-C) (●).

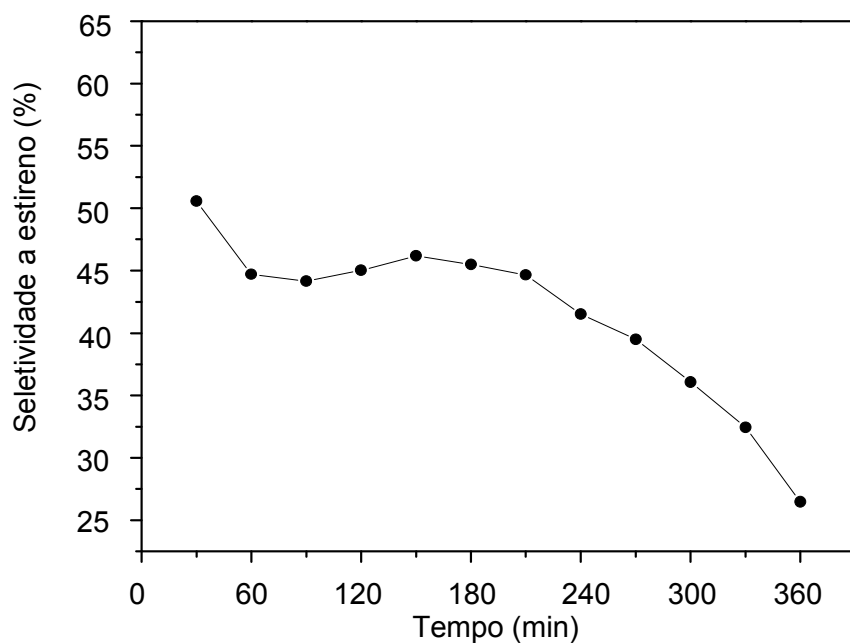


Figura 81. Seletividade a estireno na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, do catalisador de cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C (Amostra CON-CM).

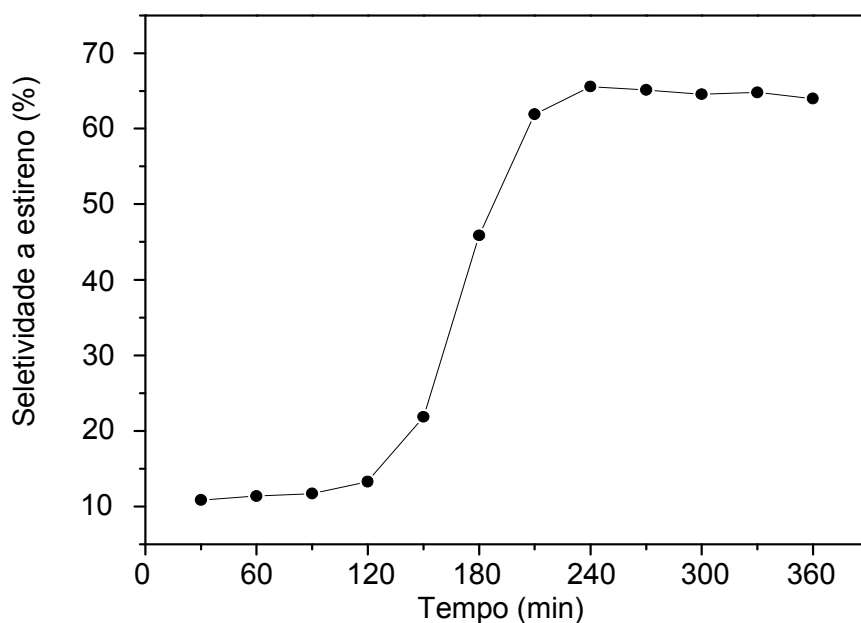


Figura 82. Seletividade a estireno na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, do catalisador de cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C e tratado com hidróxido de sódio (Amostra CON-CMN).

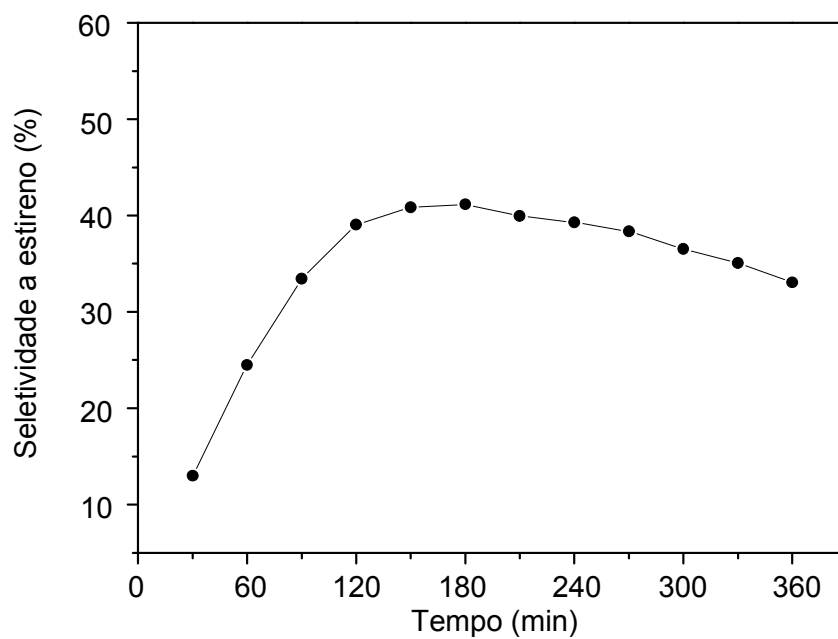


Figura 83. Seletividade a estireno na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, do carvão ativado oxidado com solução de permanganato de potássio (Amostra COPK).

5.0 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com o objetivo de produzir carvão ativado polimérico que pudesse ser utilizado como suporte de catalisador de cobre na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono, sintetizou-se copolímeros de estireno-divinilbenzeno com diferentes composições que foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos para otimizar suas propriedades.

Observou-se que o emprego de diferentes teores de estireno nas resinas (estireno/divinilbenzeno = (R4) 78/22 e (R02) 15/85) não provocou alterações na morfologia e na estrutura das pérolas da resina que se mostraram, nos dois casos, esféricas e opacas, indicando uma estrutura desorganizada. Por outro lado, o uso do tolueno na preparação de uma resina com razão estireno/divinilbenzeno de 70/30, em vez da mistura tolueno/n-heptano (1:6) usada nos casos mencionados, levam à formação de microesferas translúcidas e esbranquiçadas, indicando uma estrutura mais organizada e mais densa. Entretanto, o uso de tolueno conduziu à produção de sólido com baixa área superficial específica, o que pode ser atribuído ao fato deste ser um bom solvente, em relação aos monômeros presentes no sistema reacional de polimerização. Além disso, a ausência de n-heptano (mau solvente) reduz a possibilidade de formação de poros devido à facilidade de aglomeração de macromoléculas do copolímero, durante a consolidação da gota em suspensão e a formação das microesferas. A área superficial específica foi também influenciada pelo teor de divinilbenzeno, cujo aumento conduz a um maior grau de reticulação e, portanto, um aumento desse parâmetro. Em concordância com esses resultados, o uso de tolueno e n-heptano conduziu à formação de poros com formato cilíndrico ou com partículas de tamanho uniforme e distribuição estreita de poros, enquanto o uso do tolueno levou à produção de um sólido com reduzido volume de poros.

A Tabela 23 resume as características das resinas em função do método de preparação.

Tabela 23. Características das resinas obtidas em função dos métodos de preparação.

Amostra	Sty/DVB	Solvente da fase orgânica	Morfologia e aparência	S_g (cm ² .g ⁻¹)	Isotherma/Histerese
R4	78/22	n-heptano/tolueno (1:6)	Esferas opacas	59	Tipo H1
R2	70/30	tolueno	Esferas translúcidas	1,0	Tipo III
R02	15/85	n-heptano/tolueno (1:6)	Esferas opacas	531	Tipo H1
R4S	78/22	tolueno	Esferas opacas	1,7	Tipo H1
R2S	70/30	n-heptano/tolueno (1:6)	Esferas translúcidas	0,5	Tipo III
R02S	15/85	tolueno	Esferas opacas	299	Tipo H1
R4S9	78/22	n-heptano/tolueno (1:6)	Esferas negras, não translúcidas e brilhantes	249	Tipo H1
R2S9	70/30	tolueno	Esferas negras, não translúcidas e brilhantes	310	Atípica
R02S9	15/85	n-heptano/tolueno (1:6)	Esferas negras, não translúcidas e brilhantes	434	Tipo H1

O processo de sulfonação dos copolímeros pouco comprometeu a integridade das esferas. A área superficial específica e os volumes de poros dos copolímeros sulfonados diminuíram quando comparados com o polímero original. Portanto, alguns poros foram colapsados, principalmente nas resinas obtidas em presença de n-heptano (Amostras R02 e R4). Por outro lado, a resina obtida com tolueno (Amostra R2) apresentou, mesmo antes da sulfonação, área superficial específica e volume de poros reduzidos.

Para se obter um material resistente à decomposição térmica, as microesferas dos copolímeros sulfonados foram calcinadas e carbonizadas. A carbonização provocou um incremento da concentração de carbono, devido à liberação de compostos sulfurados e produtos de despolimerização. É conhecido (KOCIRIC et al.,

2001) que, durante a carbonização, à medida que as reações termoquímicas avançam, a rede estrutural vai se tornando mais carbonácea e o teor de compostos aromáticos vai aumentando, com alterações estruturais que proporcionam a formação de cristais (domínios de semi-cristalinidade) no material carbonáceo amorfo (estrutura do grafeno). Os grupos sulfônicos influenciam na estrutura do glóbulo do polímero carbonizado, pois auxilia o processo de reestruturação e reticulação das unidades carbonáceas. Além disso, parte do enxofre estabiliza a estrutura do copolímero carbonizado por reticulação e o enxofre superficial é eliminado por decomposição térmica. Em concordância com essas observações, no presente trabalho não se detectou a presença dos grupos funcionais superficiais contendo enxofre nas amostras estudadas.

Durante o processo de calcinação e carbonização, observou-se que a amostra obtida na ausência de n-heptano e com baixo teor de divinilbenzeno (Amostra R2S9) apresentou a maior perda de massa, que foi acompanhada de um significativo aumento da área superficial específica (Tabela 23), que foi relacionado ao aparecimento de microporos. Estas transformações podem ser associadas à estrutura mais condensada e gelificada desse material e, conseqüentemente, mais susceptível à ruptura devido à baixa elasticidade. Logo, esta propriedade confere à resina R2S9 baixa estabilidade térmica e a torna mais susceptível a alterações texturais e estruturais. Comparando-se as diferentes amostras, nota-se que aquela preparada com n-heptano e tolueno e com elevado teor de divinilbenzeno (estireno/divinilbenzeno = 15/85) apresentou a área superficial específica mais elevada. Esse fato indica que a saída dos gases produzidos pelas reações de desidratação, aromatização e despolimerização produziu a canalização na estrutura do material com a conseqüente formação de poros, em concordância com os estudos anteriores (KOCIRIK *et al.*, 2001). Isto pode ser explicado, admitindo-se que, durante a carbonização, ocorre a reticulação do material ocasionada pela formação de tiocompostos na estrutura do polímero, decomposição térmica dos precursores e passagem da estrutura amorfa para uma estrutura com regiões de cristalinidade dispersas numa matriz amorfa, com modificação da textura do sólido devido ao colapso de poros. Como essa amostra apresentou propriedades mais adequadas para ser usada como precursor do catalisador, os estudos posteriores foram conduzidos apenas com este sólido.

A incorporação de íons cobre nas resinas, após a sulfonação, alterou as propriedades texturais dos materiais após a calcinação e carbonização. Em todos os casos, houve uma diminuição da área superficial específica, que pode ser associada ao colapso dos poros, resultante das transformações térmicas sofridas pela resina, concomitante com a sinterização do metal presente. Este efeito foi mais intenso na amostra com maior teor de divinilbenzeno, e portanto, com maior capacidade de adsorver íons cobre devido à sua elevada quantidade de grupos sulfônicos, com diâmetros maiores e com maior capacidade de troca iônica. Em concordância com esses resultados, observou-se a formação de sulfeto de cobre e de cobre metálico, durante a calcinação e carbonização, como consequência das transformações térmicas sofridas pelos sólidos.

Para aumentar a área superficial específica do carvão polimérico, promoveu-se sua ativação com nitrogênio saturado com vapor de água. Esse processo proporcionou um aumento do número de microporos, em detrimento do colapso de meso e macroporos criados na carbonização. Observou-se, também, uma contração nas partículas esféricas carbonizadas, o que pode ser atribuído à decomposição de parte das estruturas amorfas de carbono (LASZLÓ *et al.*, 2001). Como o copolímero R02S tem uma estrutura mais porosa e maior quantidade de grupos sulfônicos, o material é mais susceptível às reações de reticulação provocadas pela presença do enxofre. Logo, a Amostra R02S não fundiu e nem foi extensivamente despolimerizada durante a carbonização e a ativação.

A Figura 84 permite a comparação das isotermas de adsorção e dessorção das amostras nas diferentes etapas de preparação do carvão ativado polimérico esférico, ilustrando a evolução da estrutura porosa do polímero, ao longo dos processos de carbonização e ativação. As amostras apresentaram isotermas de adsorção típicas de materiais macroporosos e mesoporosos com microporos associados (Tipo II ou IV), indicando que os processos térmicos não alteraram o perfil da estrutura porosa do carvão. Após a ativação, o sólido (Amostra R02S9A4) manteve a sua estrutura, apresentando uma isoterma característica de materiais com mesoporos com formatos regulares (MOREIRA *et al.*, 2001).

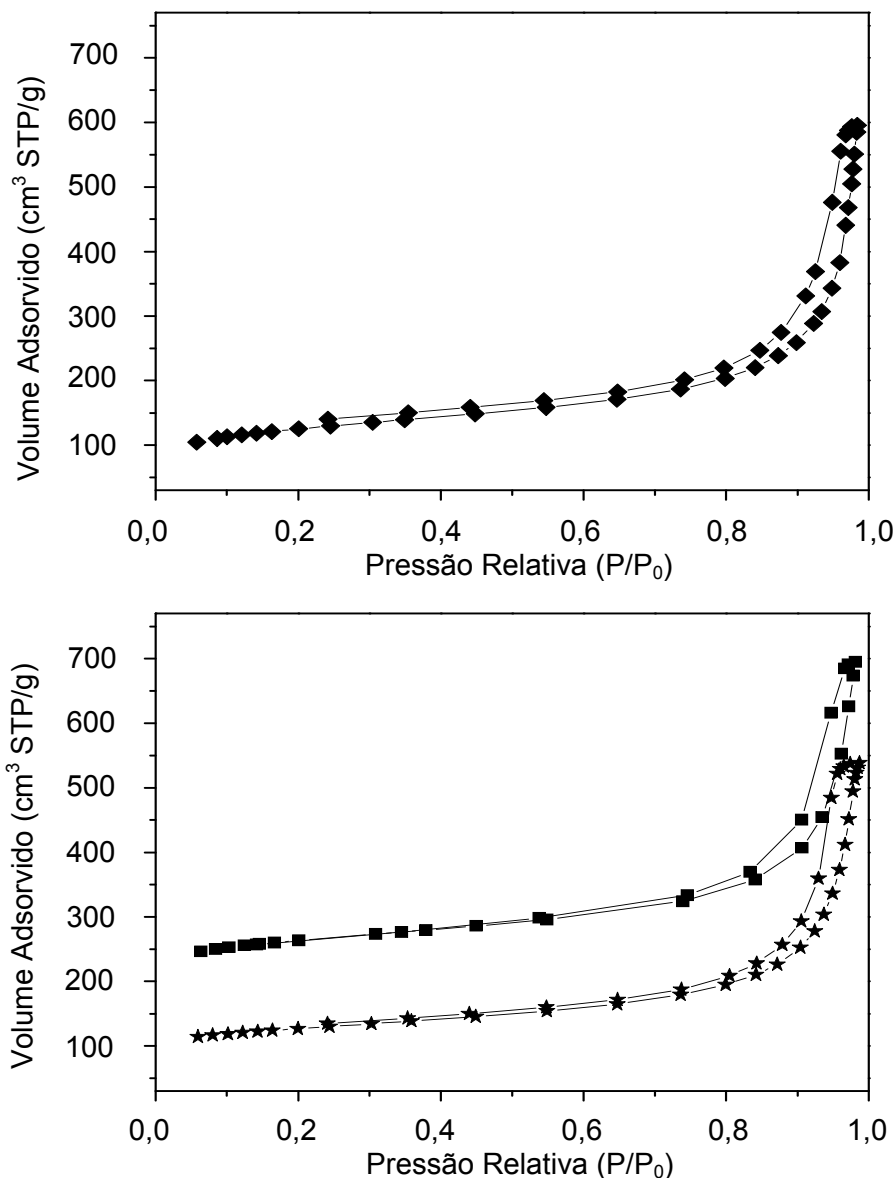


Figura 84. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ das amostras obtidas com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, após sulfonação, calcinação a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (-◆-) (R02S25), carbonização a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (-★-) (R02S9) e ativação a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h (-■-) (R02S9A4).

A Tabela 24 permite a comparação das propriedades texturais do polímero precursor, sulfonado, calcinado, carbonizado e ativado por 2 h (R02S9A). O diâmetro médio de poro foi calculado a partir dos volumes de microporos e mesoporos e foram mais baixos do que os valores de diâmetro de poros máximos das curvas de distribuição de poros (Figura 80).

Tabela 24. Propriedades texturais das amostras preparadas com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno (R02), sulfonada (R02S), calcinada a 250 °C (R02S25), carbonizada a 900 °C (R02S9) e ativação a 800 °C por 4 h (R02S9A4).

Amostra	S_g (m^2g^{-1})	Área de microporo (m^2g^{-1})	Volume de microporo (cm^3g^{-1})	Volume de poro BJH (cm^3g^{-1})	Diâmetro médio de poro (nm)
R02	502	nd	nd	1,08	8,2
R02S	299	nd	nd	0,90	11,4
R02S25	439	155	0,07	0,81	7,9
R02S9	435	249	0,12	0,72	7,6
R02S9A4	891	641	0,30	0,80	11,8

nd – não determinado porque o aparelho ASAP 2010 Micromeritics não possui o acessório para operar com pressão relativa <0,05.

Pode-se observar que, durante o aquecimento do copolímero sulfonado a 250 °C, muitos mesoporos foram colapsados devido à eliminação de água retida nas cadeias poliméricas e à decomposição de grupos sulfônicos. Após a calcinação e carbonização, o material (R02S9) mostrou uma área superficial específica mais elevada em relação à Amostra R02S, pois a saída dos gases produzidos pelas reações de desidratação, aromatização e despolimerização provocou a canalização na estrutura do material e formação de poros (KOCIRIK, 2001). Nesse processo, o volume de mesoporos decresceu quando comparado com o material obtido na etapa de calcinação (R02S25), devido à reorganização da estrutura dos poros. A ativação sob vapor de água (R02S9A4) produziu microporos e mesoporos, como mostrado pelo incremento de área superficial específica (105%), volume total de poros (32%) e diâmetro médio de poros (55%). A área superficial específica de microporo das amostras aumentou 158% durante esse processo. A microporosidade de algumas amostras (R02 e R02S) não foi detectada pelo método *t-plot*, pois elas não adsorveram nitrogênio a baixas pressões relativas, devido à baixa afinidade das moléculas de nitrogênio pelos sólidos (TRENS *et al.*, 2003).

As curvas da Figura 85 mostram que a distribuição de mesoporos convergiu para um valor máximo de 30 nm e 45 nm, no caso da resina original e sulfonada (Amostras R02 e R02S). As curvas também indicaram que o processo de sulfonação reduziu a quantidade de poros inferiores que 40 nm e isso explica o incremento do diâmetro médio de poros, mostrado na Tabela 24. No caso da amostra de copolímero sulfonado e calcinado a 250 °C (R02S25), o máximo da curva de

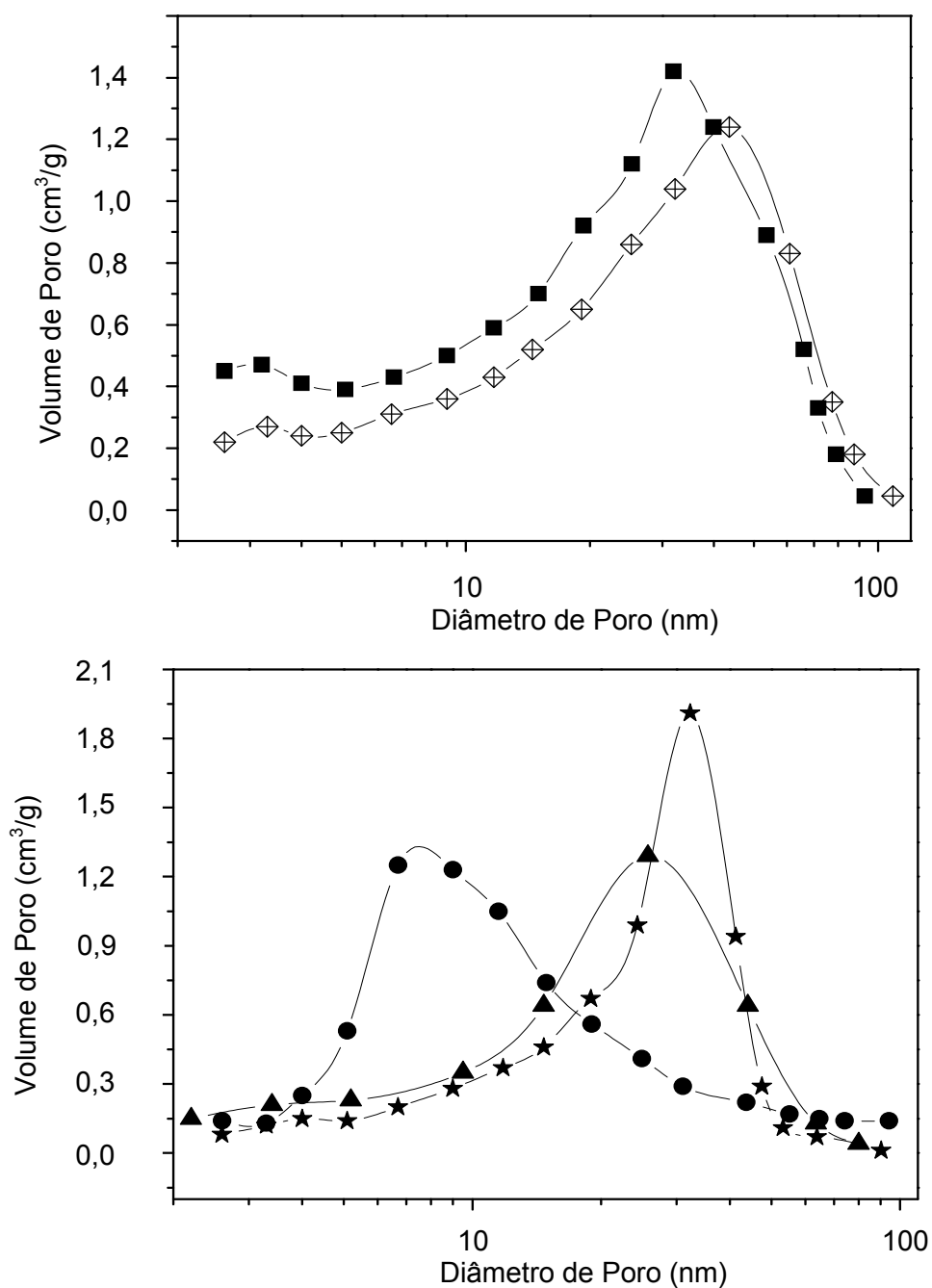


Figura 85. Distribuição de tamanho de poros das Amostras preparadas com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno (R02) (-■-), após a sulfonação (R02S) (-◇-), calcinação a 250 °C (R02S25) (-●-), carbonização a 900 °C (R02S9) (-★-) e ativação a 800 °C por 4 h (R02S9A4) (-▲-).

distribuição ocorreu em 7 nm. Essa estrutura mesoporosa é bastante diferente, comparada com aquela do polímero precursor sulfonado R02S. A fração de poros entre 6 e 15 nm aumentou, enquanto que a fração maior do que 30 nm decresceu.

A carbonização da Amostra R02S25 também produziu significativas mudanças na sua estrutura mesoporosa. Ocorreu o deslocamento do máximo da

curva de distribuição de 7 nm para 30 nm e a quantidade de poros com diâmetro maior do que 20 nm aumentou significativamente (Figura 85). Por outro lado o processo de ativação incrementou tanto a quantidade de microporos quanto o volume de mesoporos (R02S9A4). A distribuição do tamanho de mesoporos da amostra carbonizada exibiu uma larga distribuição, devido a um possível efeito de reticulação.

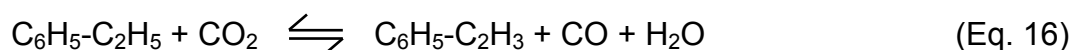
O processo de ativação, com duração de 4h, incrementou tanto a quantidade de microporos quanto o volume de mesoporos do carvão. Por outro lado, a análise termogravimétrica mostrou uma reduzida perda de massa total (3%), justificada pela presença de enxofre no processo de carbonização do polímero sulfonado, que funciona como agente reticulador nas reações que ocorrem na carbonização. Essas observações indicam que o carvão ativado polimérico esférico, obtido pela carbonização e ativação do copolímero sulfonado R02S, apresenta características adequadas ao seu emprego como suporte catalítico em reações químicas catalisadas.

Com a finalidade de minimizar o custo energético, envolvido na obtenção do carvão ativado, foi conduzido um estudo das condições de ativação, realizando-se o processo a 600 °C e no tempo de 2 h. Verificou-se que a ativação se completa nessas condições sem comprometimento das propriedades finais do material. Dessa forma, deu-se continuidade ao trabalho usando o carvão ativado obtido por essa metodologia. Além disso, para se potencializar a capacidade adsortiva do carvão ativado pelos íons cobre, promoveu-se sua funcionalização por oxidação superficial, pois os diferentes grupos superficiais oxigenados, assim como as propriedades texturais, influenciam na difusão do íon cobre através da estrutura interna do poro. É conhecido (TSENG e WEY, 2006) que a interação entre o precursor metálico e o suporte de carvão ativado depende do caráter anfotérico do material carbonáceo. Quando o pH é básico, a superfície do carvão ativado é coberta pelos grupos carboxílicos desprotonados: a superfície negativamente carregada, então, atrai e adsorve cátions da solução, quando o pH da superfície é ácido, ela atrairá ânions. Em outras palavras, se o pH da solução de impregnação é maior do que o pH da superfície do carvão, então a adsorção de cátions é favorecida. Neste caso, estes grupos superficiais oxigenados podem ser considerados como centros de ancoramento para o precursor de cobre e sua presença deve favorecer a uma maior dispersão.

Quando se promoveu o tratamento do carvão ativado com ácido nítrico, observou-se a formação de uma grande quantidade de grupos oxigenados na superfície do material final. Essas propriedades ácidas superficiais favorecem a adsorção localizada dos íons cobre, diminuindo a dispersão do catalisador (TSENG e WEY, 2006). Por outro lado, a estrutura porosa do material ficou mais desenvolvida, que é um aspecto importante no estágio de impregnação. Nesse processo de oxidação foram desenvolvidos grupos anidridos e lactônicos na sua superfície, que possuem baixa capacidade de adsorção de íons metálicos, desfavorecendo a troca iônica dos grupos carboxílicos. A formação de grupos anidridos e lactônicos não podem prover estágios de ligação de hidrogênio do grupo carboxílico para trocar por íons cobre (TSENG e WEY, 2006). Logo, as principais desvantagens do uso do ácido nítrico como agente oxidante do carvão é a baixa capacidade de adsorção de íons metálicos.

Observou-se que a incorporação de cobre no carvão ativado e seu posterior aquecimento não modificaram significativamente a estrutura porosa inicial. Além disso, o ataque do ácido nítrico, durante a oxidação do carvão ativado, provocou um decréscimo do volume de poro do material oxidado, devido ao colapso das paredes dos poros e dobrou a área superficial de mesoporo. Essas características de porosidade facilitam um posterior acesso às espécies metálicas no processo de adsorção (AKSOYLU *et al.*, 2001). Pelos resultados de volume e diâmetro de poro dos catalisadores, percebe-se que altas concentrações de cobre reduziram os valores de porosidade, devido a facilidade do cobre em migrar e sinterizar, produzindo cristais grandes que podem obstruir parcialmente os poros do material.

Além dos grupos ácidos superficiais, existem na superfície do carvão grupos básicos de Lewis que conferem um caráter anfotérico nesse material, que influencia no mecanismo da reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono para produzir estireno (SATO *et al.*, 1988). Esse mecanismo (SATO *et al.*, 1988) é composto por duas rotas simultâneas: reação combinada de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR – *water gas shift reaction*) com dióxido de carbono (Equação 16) como rota principal e desidrogenação direta (Equação 17).



Em ambas as reações, o rendimento a estireno e a conversão de dióxido de carbono estão correlacionados com a basicidade. Os sítios ácidos que coexistem com os sítios básicos na superfície do catalisador são fatores importantes na adsorção do etilbenzeno. Dessa forma um mecanismo aceitável da desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono é uma ação cooperativa dos sítios ácidos com os sítios básicos da superfície do catalisador. A Figura 86 representa a proposta desse mecanismo, em que A e B simbolizam os sítios ácidos e básicos, respectivamente (SATO *et al.*, 1988).

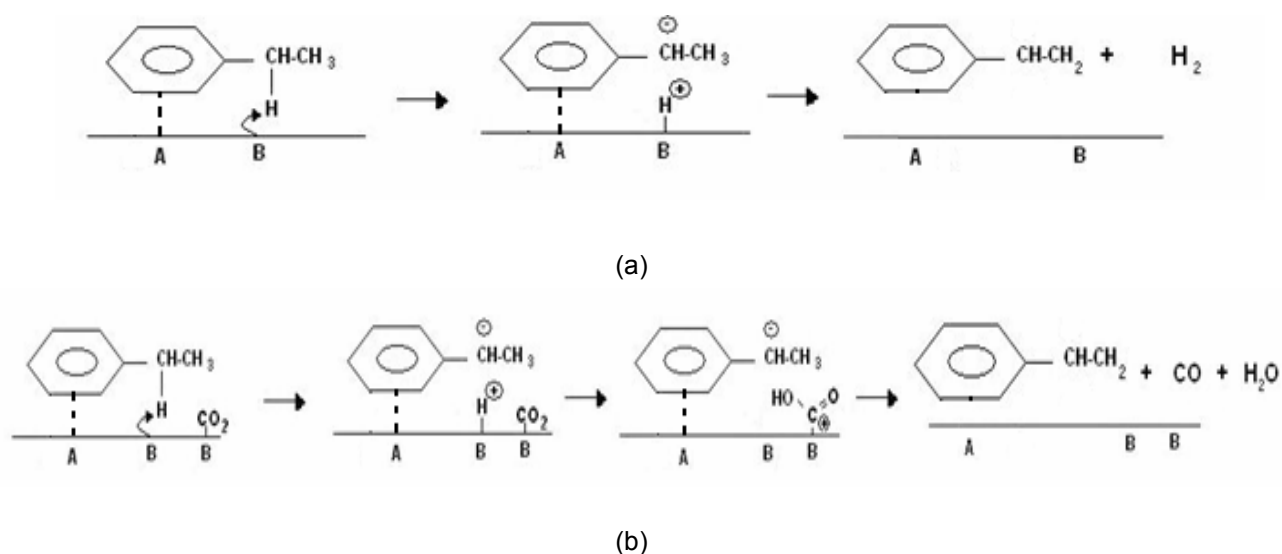
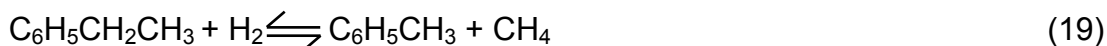


Figura 86. Esquemas dos mecanismos de ação cooperativa dos sítios ácidos com os sítios básicos da superfície do catalisador. (a) Reação de desidrogenação direta e (b) reação combinada de WGSR com dióxido de carbono.

Os átomos de α -hidrogênio do etilbenzeno, na desidrogenação direta, são abstraídos pelo sitio básico do catalisador (Fig. 86.a). Por outro lado, na reação combinada de WGSR com o dióxido de carbono (Fig. 86.b), os sítios básicos participantes da ativação do dióxido de carbono são distintos daqueles responsáveis pela abstração do átomo de α -hidrogênio do etilbenzeno e as características básicas destes sítios são mais fortes. O dióxido de carbono é ativado pelos sítios fortemente básicos e o hidrogênio gerado na superfície do catalisador reage facilmente com o dióxido de carbono ativado. A remoção do hidrogênio, devido à reação com dióxido de carbono, desloca o equilíbrio da reação no sentido de formação do estireno; logo, o incremento na conversão do etilbenzeno e rendimento a estireno, assim como o decréscimo de rendimento a benzeno e tolueno, está associado com a remoção do

hidrogênio (WEISS e RANKE, 2002). O benzeno e o tolueno, principais sub-produtos da desidrogenação do etilbenzeno, se formam a partir das reações mostradas nas Equações 18 e 19.



De acordo com a Equação 19 pode-se perceber que a remoção do hidrogênio desloca o equilíbrio para a esquerda, reduzindo a possibilidade de formação do tolueno. Dessa forma, a deficiência de sítios básicos inibe a etapa de abstração do hidrogênio, favorecendo reações paralelas. Por outro lado, de acordo com a Equação 18, o benzeno se forma pelo excesso de sítios ácidos superficiais, polarizando o anel aromático de etilbenzeno e enfraquecendo a ligação do radical alquila, tendo como consequência a cisão da ligação do radical do anel aromático e sua posterior liberação. Além disso, 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 ácido/base da superfície do catalisador. Esse fator é tão importante que uma forte adsorção do estireno pode levar ao bloqueio dos sítios ativos do catalisador pelo produto da reação (SATOSHI *et al.*, 1988).

Os resultados de conversão do etilbenzeno e seletividade a estireno sobre os catalisadores CAN-C e CON1-C na reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono mostraram que tanto a conversão quanto a seletividade sobre o catalisador oxidado com ácido nítrico e contendo cobre (CAN-C) estabilizaram em valores de 82 e 27%, respectivamente. Por outro lado, a conversão sobre CON1-C estabilizou em aproximadamente 87% enquanto que os valores de seletividade não se estabilizaram durante a reação. O resultado de conversão mais elevado para a Amostra CON1-C pode ser atribuído ao teor de cobre mais elevado e a regularidade da dispersão do metal nessa amostra.

Com o objetivo de incrementar seletivamente o número de grupos anidridos e lactônicos na superfície do carvão ativado, promoveu-se oxidações sucessivas da amostra com uma mistura de oxigênio e nitrogênio e adsorveu-se cobre em diferentes concentrações (0,74 e 1,48 mol.L⁻¹ de cobre). A adição de cobre não alterou as propriedades texturais do carvão ativado mas, durante a desidrogenação

do etilbenzeno, a amostra contendo o maior teor desse metal perdeu parte dele, causando o colapso da estrutura e diminuindo a área superficial específica e o volume de poros. De modo geral, os catalisadores contendo cobre foram mais ativos e menos seletivos ao estireno que um catalisador comercial, baseado em óxido de ferro, utilizado em processos industriais da desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor de água. O teor de cobre afetou o perfil das curvas de conversão e de seletividade a estireno, em função do tempo. No caso do sólido com teor mais alto desse metal, as conversões diminuíram continuamente com o tempo, quando a reação foi conduzida a 400 e 500 °C, indicando a desativação do catalisador. Esta perda de atividade pode ser associada à perda parcial de cobre, com o concomitante colapso da estrutura. As curvas de seletividade apresentaram um perfil similar. Por outro lado, o catalisador com menor quantidade de cobre apresentou curvas de conversão de etilbenzeno em função do tempo de reação com diferentes perfis. A 400 °C, a conversão foi baixa e estável, enquanto a 600 °C o catalisador apresentou uma queda contínua com o tempo de reação. A 500 °C, entretanto, a curva apresentou valores estáveis até cerca de 150 min e, a partir deste instante, notou-se um aumento em função do tempo. A curva de seletividade a estireno em função do tempo de reação apresentou um perfil similar, em todas as temperaturas. Este comportamento pode ser explicado admitindo-se que o hidrogênio formado na reação reduz os íons cobre residuais, que permaneceram sem se reduzir durante a síntese do catalisador. Estes íons estão firmemente ligados ao suporte e são dificilmente lixiviados do sólido, como mostram os resultados de análise química do cobre. No caso da amostra mais rica nesse metal, os íons cobre estão menos firmemente ligados ao suporte e são mais facilmente reduzidos. Além disso, a seletividade a benzeno e tolueno em função do tempo de reação de desidrogenação do etilbenzeno, do catalisador com teor mais baixo de cobre (Amostra CON2-C74), diminuiu com o tempo de reação, pois à medida que a reação se processa os sítios ativos iam se tornando mais seletivos a estireno. Por outro lado, o material com o teor mais elevado de cobre (Amostra CON2-C148) mostrou seletividade mais baixa, desde o início da reação, de modo similar ao catalisador comercial. Isto foi atribuído à presença de grupos funcionais ácidos na superfície e à sua interação com o cobre presente, levando à produção de subprodutos, por exemplo, benzeno e tolueno, provenientes de reações paralelas.

As baixas seletividades a estireno, apresentadas pelos catalisadores baseados em carvão, foram atribuídas aos grupamentos ácidos existentes na superfície do carvão, os quais favorecem as reações de craqueamento no etilbenzeno. Visando elevar a seletividade dos carvões oxidados, foi preparado um novo catalisador empregando-se um carvão ativado polimérico menos oxidado, no qual se adsorveu um metal alcalino terroso (magnésio) que neutraliza parte da acidez da superfície do carvão e reduzir a possibilidade de sinterização do cobre. Para garantir a diminuição da acidez do suporte, principalmente através da remoção dos grupos carboxílicos, a amostra foi também tratada com uma solução de hidróxido de sódio. Além disso, foi avaliada a eficácia do permanganato de potássio em gerar grupamentos de menor acidez em relação àqueles formados através da oxidação com mistura gasosa de oxigênio em nitrogênio.

Observou-se que o tratamento do sólido com a solução de hidróxido de sódio levou a uma diminuição do teor de cobre nos sólidos, o que pode ser atribuído à remoção de parte do metal adsorvido pela solução. Entretanto, essa lavagem não alterou, significativamente, a concentração dos íons magnésio, pelo fato dos metais alcalinos terrosos serem pouco solúveis em meio básico, sendo assim, pouco arrastado na lavagem. Durante a desidrogenação do etilbenzeno, parte desses metais foi lixiviada, sendo esse efeito mais intenso no caso do magnésio. O tratamento com solução de hidróxido de sódio intensificou ainda mais esse efeito; isto pode ser explicado admitindo-se que, na neutralização dos sítios ácidos residuais, o suporte perde a capacidade de adsorver íons magnésio que podem migrar da sua superfície, devido à formação de carbonatos metálicos, produzidos pela passagem de dióxido de carbono. No caso do cobre, a lavagem com solução de hidróxido de sódio, estabiliza esse metal no carvão e não se observa lixiviação.

Apesar da concentração da solução impregnante do cobre ter sido 5,7 vezes superior à do magnésio nas condições de adsorção, observa-se que a concentração desses metais é bem próxima no adsorvente. Esse fenômeno pode estar relacionado a fatores cinéticos de adsorção (raio do íon hidratado, mobilidade iônica, tamanho do poro do suporte, etc.) e fatores termodinâmicos (energia liberada na adsorção dos íons concorrentes) que definem a facilidade de adsorção e a afinidade do suporte pelo adsorvato (ATKINS, 2004).

A adsorção do cobre e magnésio pelo carvão alterou a sua natureza e a quantidade dos grupamentos superficiais. Observou-se que esses metais

estabilizaram os grupos funcionais mais oxigenados, sobretudo os grupos carboxílicos, em concordância com trabalho anterior (SUBRAHMANYAM, 2005). A natureza desses grupos também foi alterada por efeito dos metais, combinado com a influência da temperatura, que favorecem a mesoisomerização e rearranjos, produzindo grupos mais estáveis (PUENTE *et al.*, 1997).

A introdução do cobre e do magnésio no carvão ativado e oxidado, bem como sua lavagem com solução de hidróxido de sódio, não modificou as propriedades texturais dos sólidos. Entretanto, durante a desidrogenação do etilbenzeno, observou-se uma acentuada diminuição da área superficial específica, associada ao colapso dos microporos. A lavagem do sólido com solução de hidróxido de sódio diminuiu esse efeito, tornando o sólido mais estável nas condições de reação.

Comparando a atividade dos catalisadores em função dos sucessivos tratamentos (Figuras 87 e 88), nota-se que tanto os suportes R02S9A, CON e COPK (Figura 87) como os catalisadores CON-C e CON-CMN (Figura 88) conduziram a uma queda nos valores de conversão, que se estabilizaram após 150 e 240 min de reação, para os respectivos catalisadores. Pode-se observar, também, que os tratamentos oxidativos levaram a uma diminuição da atividade catalítica do carvão ativado, principalmente quando se empregou o permanganato de potássio. Por outro lado, o catalisador não neutralizado (CON-CM) (Figura 88) mostrou um aumento contínuo de conversão em função do tempo. Esse resultado pode ser atribuído à criação de novos sítios ácidos carboxílicos devido à presença de dióxido de carbono e ao efeito da temperatura de reação. Além disso, a conversão sobre esse catalisador estabilizou após o tempo de 180 min, devido ao equilíbrio alcançado na formação de grupos funcionais carboxílicos e sua decomposição ou mesoisomerização, formando novos sítios lactônicos e quinônicos, mais seletivos ao estireno (PUENTE *et al.*, 1997). Os demais catalisadores, entretanto, conduziram a elevados valores iniciais de conversão, que diminuiram com o tempo de reação. Este efeito foi mais intenso no caso da amostra tratada com hidróxido de sódio e se deve, provavelmente, ao colapso da estrutura, com a conseqüente perda de área superficial específica que ocorreu durante a reação, no caso do catalisador contendo apenas cobre, isto se deve ao efeito da sinterização, que não foi muito pronunciado devido à presença do magnésio.

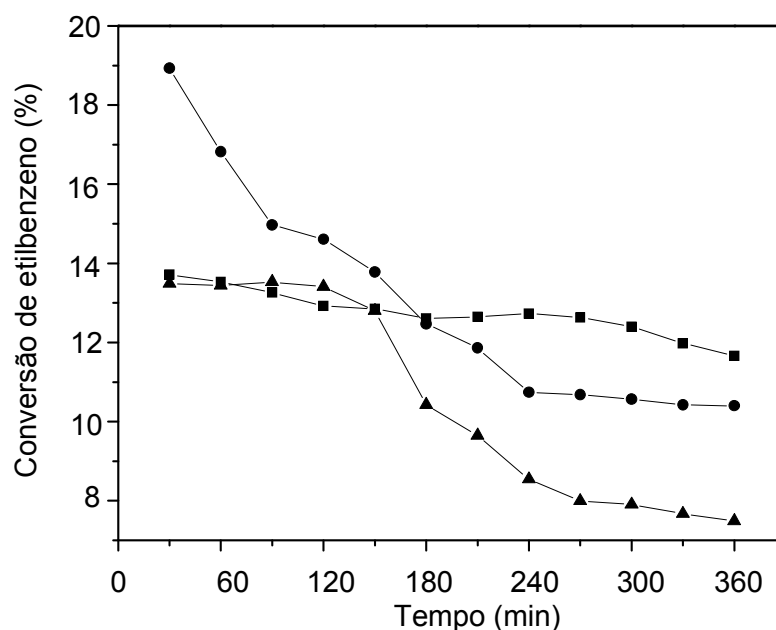


Figura 87. Conversão de etilbenzeno em função do tempo de reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, sobre a Amostra R02S9A (■): carvão ativado preparado a partir do copolímero com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, sulfonado, calcinado a 250 °C, carbonizado a 900 °C e ativado a 800 °C por 2 h; Amostra CON (●): Amostra R02S9A oxidada com oxigênio em nitrogênio a 600 °C e Amostra COPK (▲): Amostra R02S9A oxidada com solução de permanganato de potássio.

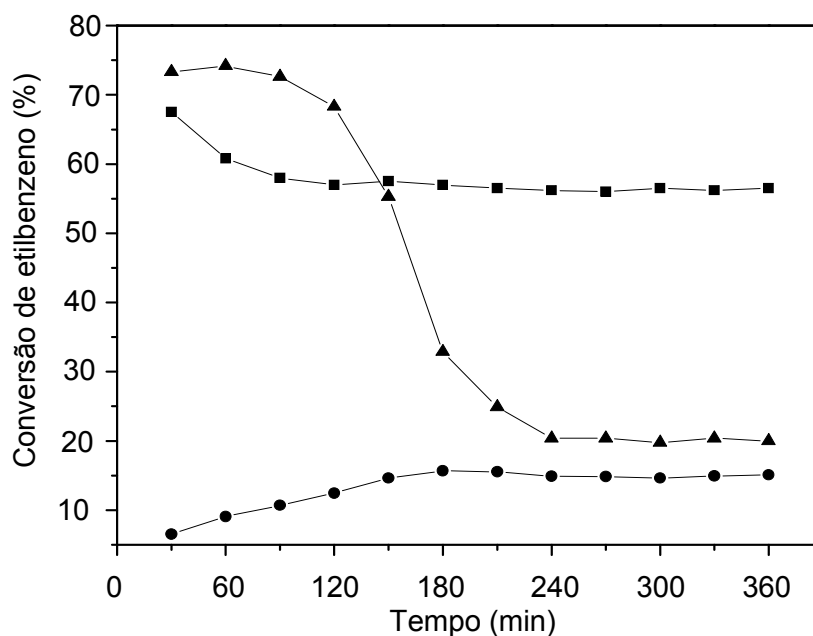


Figura 88. Conversão de etilbenzeno na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, sobre a Amostra CON-C (■): cobre suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C; Amostra CON-CM (●): cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C; Amostra CON-CMN (▲): cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C e tratado com hidróxido de sódio.

A Tabela 25 mostra os valores de conversão de etilbenzeno, seletividade a estireno e a área superficial específica do carvão ativado contendo, ou não, esses metais e submetidos a diversos tratamentos. Observa-se que os catalisadores baseados em cobre (CON-C) e em cobre e magnésio neutralizado com hidróxido de sódio (CON-CMN) apresentaram os valores mais altos de conversão. Entretanto, a amostra contendo apenas cobre (CON-C) apresentou a mais baixa seletividade a estireno. Este resultado está em concordância com aquele obtido por DANDEKAR *et al.* (1998) que atribuiu esse fato ao craqueamento do etilbenzeno, produzindo grandes quantidades de benzeno e tolueno (DANDEKAR *et al.*, 1998).

Tabela 25. Conversão de etilbenzeno e seletividade a estireno dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 500 °C e área superficial específica dos catalisadores. Amostras: carvão ativado produzido a partir do copolímero com 15% de estireno e 85% de divinilbenzeno, sulfonado, calcinado a 250 °C, carbonizado a 900 °C e ativado a 800 °C por 2 h (R02S9A), seguido de oxidação com uma mistura de oxigênio em nitrogênio a 600 °C por 2h (CON), adsorvido com cobre a partir de uma solução de cobre 0,2 mol.L⁻¹ (CON-C); ou com cobre e magnésio adsorvidos (CON-CM) ou com cobre e magnésio e tratado com solução de hidróxido de sódio (CON-CMN). A Amostra COPK foi obtida pela oxidação da R02S9A com solução de permanganato de potássio.

Amostra	Conversão (%)	Seletividade (%)	S_g (m ² g ⁻¹)	S_g^* (m ² g ⁻¹)
R02S9A	12	22	479	nd
CON	11	8	595	nd
COPK	8	35	574	nd
CON-C	58	6	580	74
CON-CM	15	28	558	180
CON-CMN	20	65	587	166

S_g = área superficial específica após a reação de desidrogenação do etilbenzeno.
Nd: não determinado.

As conversões dos carvões ativados (R02S9A) e oxidados (CON) (Tabela 25) foram próximas, mas os valores de seletividade foram mais baixos no segundo caso (CON), mostrando que o processo oxidativo levou à formação de grupos funcionais carboxílicos, pouco seletivos a estireno. A amostra de carvão ativado oxidado com permanganato de potássio (COPK) conduziu a uma baixa conversão e ao segundo valor mais alto de seletividade entre as amostras testadas. Isto pode ser explicado

admitindo-se que, como o processo oxidativo com permanganato de potássio é mais brando, em relação à mistura de oxigênio em nitrogênio sob aquecimento, ele gera menor quantidade de grupos funcionais carboxílicos, tornando a sua superfície mais seletiva a estireno.

Com a co-adsorção dos íons magnésio e cobre, pelo carvão ativado e oxidado, observou-se uma diminuição do valor de conversão e um aumento do valor de seletividade a estireno, em relação ao carvão oxidado contendo apenas cobre adsorvido (CON-C). Isto pode ser atribuído à capacidade do magnésio de reduzir as propriedades ácidas dos grupos funcionais superficiais, diminuir a sinterização do cobre e facilitar rearranjos e mesoisomerização de grupos ácidos ligados a anéis poliaromáticos, susceptíveis à transformação em grupos anidridos e lactônicos (PUENTE *et al.*, 1997). A capacidade do magnésio em reduzir a sinterização do cobre e o colapso da estrutura do carvão ativado, pode ser observado pela diminuição da diferença da área superficial específica, antes e após a reação de desidrogenação do etilbenzeno, entre as Amostras CON-C e CON-CM. Quando se promoveu a neutralização dos grupos funcionais residuais do sólido com hidróxido de sódio (obtendo-se a Amostra CON-CMN), observou-se um aumento da conversão e seletividade a estireno. Neste caso, admite-se que o hidróxido de sódio possa ter promovido reações de hidrólise alcalina, acelerando o processo de mesoisomerização com formação de grupos anidridos e lactônicos, resultando em uma superfície mais ativa e seletiva a estireno. Além disso, o hidróxido de sódio também pode promover uma redução da interação do cobre com a superfície do carvão oxidado tornando-o mais ativo na desidrogenação do etilbenzeno (PUENTE *et al.*, 1997). Percebe-se que, apesar das áreas superficiais específicas após a reação de desidrogenação serem próximas, o favorecimento à formação de grupos anidridos e lactônicos, ocasionado pela neutralização com hidróxido de sódio, eleva a conversão da amostra neutralizada (CON-CMN) em relação à não neutralizada (CON-CM).

As Figuras 89 e 90 permitem comparar a seletividade a estireno dos suportes e dos catalisadores. Podem ser observados diferentes perfis, em função das modificações sofridas pelos sólidos. As amostras oxidadas com oxigênio ou não oxidadas mostraram seletividades decrescentes com o tempo, enquanto aquela tratada com permanganato de potássio apresentou um aumento, seguido de um

decréscimo. Isto pode ser atribuído às transformações sofridas pelos grupamentos funcionais na superfície, como consequência dos diferentes tratamentos dos sólidos e diferentes interações com a atmosfera reacional. Após a adsorção de cobre e magnésio, os perfis das curvas foram alterados, indicando que as transformações dos grupos funcionais da superfície, durante a reação, também foram alterados.

No caso da amostra tratada com hidróxido de sódio, o perfil da curva de seletividade (Figura 89) pode ser explicado pelo efeito da neutralização dos grupos ácidos residuais, pela formação de cobre metálico como fase ativa e pela mesoisomerização. O efeito da mesoisomerização foi favorecido pela presença do magnésio, levando à formação de grupos funcionais seletivos à reação de formação de estireno. A inserção do magnésio no suporte reduziu os sítios ácidos do material, principalmente grupos funcionais carboxílicos, aumentando sua seletividade a estireno.

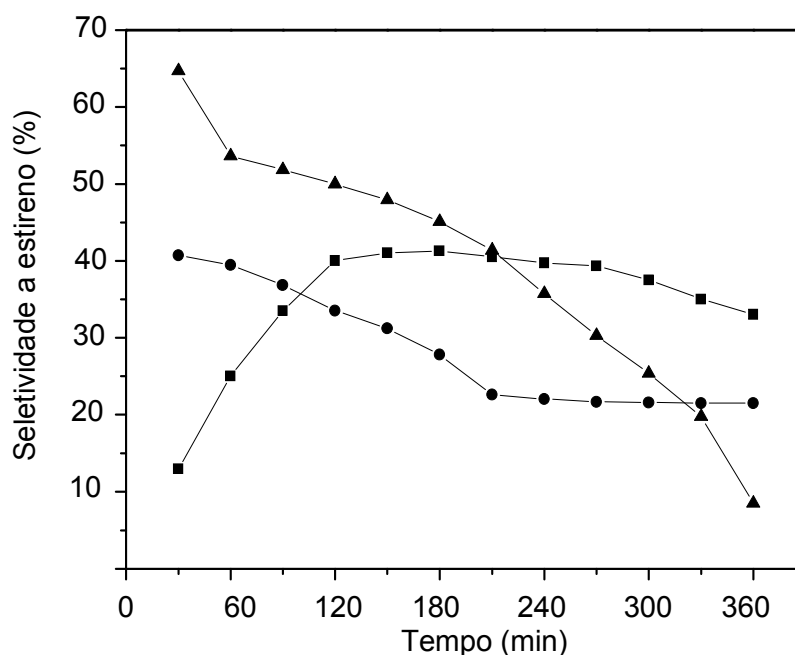


Figura 89. Seletividade a estireno na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, da Amostra R02S9A (●): carvão ativado; Amostra CON (▲) e COPK (■): carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C e com solução de permanganato de potássio, respectivamente.

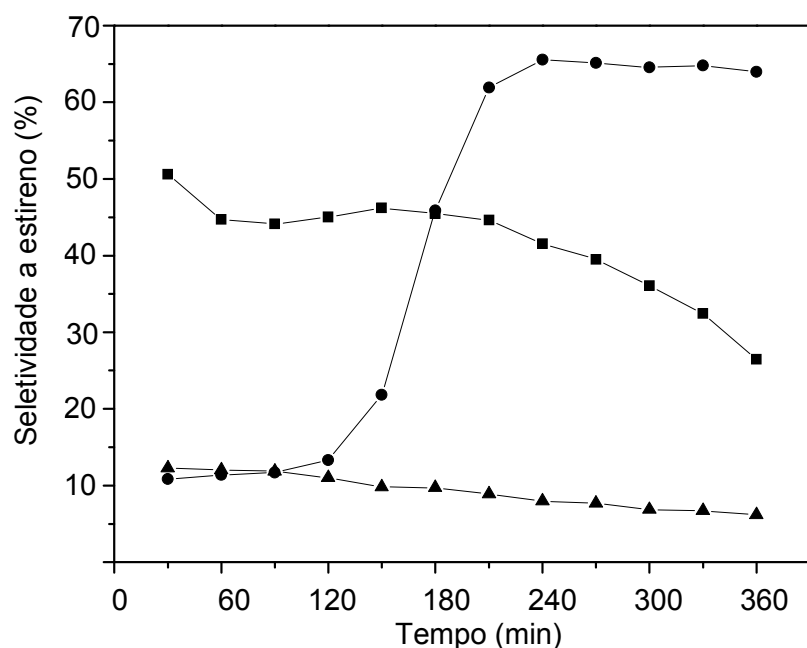


Figura 90. Seletividade a estireno na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono conduzida a 500 °C, da Amostra CON-C (▲): cobre suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C; Amostra CON-CM (■): cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C; Amostra CON-CMN (●): cobre e magnésio suportado em carvão ativado oxidado com oxigênio em nitrogênio a 600 °C e tratado com hidróxido de sódio.

A partir desses resultados, pode-se concluir que carvões ativados, obtidos do copolímero estireno-divinilbenzeno, são promissores como suportes para catalisadores destinados à desidrogenação do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono, para produzir estireno. Catalisadores eficientes podem ser preparados incorporando-se cobre a esses suportes. As propriedades texturais e catalíticas desses sólidos podem ser controladas, através de variáveis de preparação de carvão ativado, do método de incorporação do cobre e da incorporação de metais alcalinos.

O carvão ativado polimérico, obtido da calcinação, carbonização, ativação e oxidação do copolímero de estireno-divinilbenzeno sulfonado com oxigênio em nitrogênio, sob aquecimento, apresentou elevada área superficial específica, grupos funcionais superficiais ativos na desidrogenação do etilbenzeno e diâmetro de poros na faixa de mesoporos que facilita a inserção de catalisadores metálicos e difusão de substratos e produtos de reação. A atividade catalítica intrínseca do suporte de carvão oxidado na reação de desidrogenação do etilbenzeno foi atribuída aos

grupos funcionais ácidos na superfície do carvão, contudo o processo de oxidação deve ser direcionado à formar grupos funcionais do tipo anidridos e lactônicos, mais seletivos a estireno. O cobre pôde ser adsorvido no carvão ativado oxidado em diferentes quantidades, porém a concentração de cobre no suporte é um dos fatores determinantes da seletividade a estireno na reação, ou seja, grandes quantidades de cobre adsorvido no suporte carbonáceo resultam em reações paralelas de craqueamento, com formação de benzeno e tolueno. A inserção do magnésio, juntamente com o cobre, no suporte e seu posterior tratamento com hidróxido de sódio reduziu os sítios ácidos do catalisador pelo processo de mesoisomerização e hidrólise alcalina, que converte grupos carboxílicos em grupos anidridos e lactônicos, aumentando, assim, a sua seletividade a estireno.

6.0 CONCLUSÕES

6.1. Carvões ativados poliméricos, obtidos por calcinação, ativação e oxidação do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado, são suportes adequados para catalisadores destinados à desidrogenação do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono, para produzir estireno. O suporte mais adequado é obtido quando se utiliza uma razão estireno/divinilbenzeno de 15/85 e um volume de n-heptano seis vezes superior ao de tolueno, que conduz à formação de esferas opacas, com elevada área superficial específica. O processo de sulfonação causa uma diminuição nesse parâmetro, que é recuperado após a calcinação a 250 °C e carbonização a 900 °C, seguida de ativação a 600 °C, por 2 h.

6.2. As propriedades texturais de sólidos de cobre suportado em carvão ativado obtido a partir do copolímero de estireno-divinilbenzeno dependem do método de incorporação do metal dos sólidos. Quando adsorvido no copolímero sulfonado, esse metal forma partículas grandes de sulfeto de cobre e de cobre metálico e causa colapso da estrutura com a conseqüente diminuição da área superficial específica. Quando adsorvido em carvão funcionalizado através da oxidação com ácido nítrico ou com uma mistura de oxigênio em nitrogênio, a estrutura porosa é mantida e a área superficial específica não sofre diminuição considerável. Quando incorporado em um carvão previamente submetido a oxidações sucessivas de oxigênio em nitrogênio são obtidos os sólidos com as áreas mais elevadas.

6.3. Magnésio e cobre podem ser incorporados simultaneamente, em carvão ativado obtido a partir do copolímero de estireno-divinilbenzeno, após oxidações sucessivas do carvão com uma mistura de oxigênio em nitrogênio, sem provocar alterações significativas da área superficial específica, a lavagem do sólido com uma solução de hidróxido também não altera significativamente esse parâmetro.

6.4. A natureza e a quantidade dos grupamentos funcionais de carvões ativos, obtidos a partir do copolímero de estireno-divinilbenzeno, podem ser modificadas por tratamentos oxidativos com ácido nítrico, oxigênio ou permanganato de potássio seguidos, ou não, da lavagem com solução de hidróxido de sódio, assim como pela introdução de cobre e magnésio nos sólidos. Os tratamentos oxidativos, em geral, conduzem a um aumento dos grupos ácidos enquanto o tratamento com hidróxido de sódio e a presença simultânea de magnésio e cobre levam a uma neutralização desses grupos.

6.5. Catalisadores de cobre, associado ou não ao magnésio, suportados em carvões ativados obtidos a partir do copolímero estireno-divinilbenzeno, são ativos na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono, e seletivos a estireno. O catalisador mais eficiente é produzido quando se usa uma razão de estireno/divinilbenzeno de 15/85 para obter um copolímero que é sulfonado, calcinado (250 °C), carbonizado (900 °C), ativado (800 °C, 2h) e, em seguida, funcionalizado por quatro oxidações sucessivas para adsorver íons cobre e magnésio. A atividade do catalisador é atribuída aos grupos funcionais da superfície do carvão (quinonas, lactonas) bem como ao cobre metálico. A seletividade do catalisador é garantida pelo magnésio que neutraliza os grupamentos ácidos da superfície do carvão, impedindo a formação de subprodutos (benzeno, tolueno) sobre esses sítios. A lavagem desse catalisador com uma solução de hidróxido de sódio aumenta a seletividade desses sólidos, devido à neutralização dos grupamentos ácidos residuais, na superfície do carvão. Este catalisador é mais ativo que uma amostra comercial, avaliada em presença de vapor d'água, indicando que o sólido é promissor para fins industriais.

7.0 PERSPECTIVAS

Como as concentrações de cobre e magnésio adsorvido no suporte de carvão ativado oxidado foram relativamente baixas, pretende-se estudar formas de adsorção que resultem em concentrações de metais mais elevadas no suporte. Além disso, como a oxidação seletiva da superfície do carvão ativado proporciona a formação de grupos funcionais ativos e seletivos na reação de desidrogenação do etilbenzeno e facilita o ancoramento de espécies metálicas no suporte carbonáceo, busca-se desenvolver novas técnicas de preparação desse suporte e sua aplicação em outras reações. Na obtenção dos novos suportes se utilizará resinas de troca iônica exauridas em processos fabris petroquímicos e de tratamento de água.

8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADIEGGO, W. P.; BOGER, T.; LIU, W.; Iron oxide-based honeycomb catalysts for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. *Catalysis Today*, v. 69, p. 25-31, 2001.
- AGULLÓ-MACIÁ, J.A.; MOORE, B.C.; CAZORLA-AMOROZ D.; LINARES-SOLANO, A. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activ vs. chemical activation. *Carbon* v. 42, p.1367–1370, 2004.
- AHMED, M.; MALIK, M. A.; PERVEZ, S.; RAFFIQ, M. Effect of porosity on sulfonation of macroporous styrene-divinylbenzene beads. *European Polymer Journal* v. 40, p. 1609–1613, 2004.
- AKIYAMA, H.; KUYAMA, H.; OINUMA, K. Sulphonation method for manufacture of a cation exchange resin US Patent 4, 209, 592, 1978.
- AKSOYLU, A.; ERHAN, M. M., FREITAS, A.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO J. L. The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts *Carbon* v. 39, p. 175–185, 2001.
- ATKINS P. *Físico-química*, Editora LTC, 7ª Edição, Rio de Janeiro – R. J., 2004.
- AUER, E.; FREUND, A.; PIETSCH, J.; TACKE, T. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts *Applied Catal. A.*, v. 173, p. 259, 1998.
- BACKREEDY, R. I.; JONES, J. M.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS A.; Burn-out of pulverised coal and biomass chars *Fuel* v. 82, p. 2097, 2003.
- BACQUET, M.; SALUNKHE, M.; CAZE C. Influence of chlorosulfonation on textural and chemical-parameters of styrene-divinylbenzene porous copolymers *React. Polym.* v. 16, p. 61, 1991.
- BAETZOLD, R. C. Ionic conductivity of agbr films *Surf. Sci.* v. 33, p. 461, 1972.
- BARTHOLOMEW, C. H. Mechanism of catalyst deactivation. *Appl. Catal A* v.212, p.17–60, 2001.

- 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 Scienc. v. 61, p. 127-136, 1998.
- BLAZSÓ, M. Recent trends in analytical and applied pyrolysis of polymers. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 39, p. 1-25, 1997.
- BOEHM, H. P. Chemical identification of surface groups Advances in Catalysis, v. 16, p. 179-274, 1966.
- BOEHM, H. P. Some aspects of the surface-chemistry of carbon-blacks and other carbons Carbon, v. 32, p. 759 - 769, 1994.
- BRATEK, K.; BRATEK, W.; KULAZYNSKI. Carbon adsorbents from waste ion-exchange resin. Carbon, v. 40, p. 2213-2220, 2002.
- BURGER, A; FITZER, E.; HEYM, M; TERWIESCH, B. Polyimides as precursors for artificial carbon Carbon, v. 13, p.149-157, 1975
- CARJA, G.; NAKAMURA, R.; AINDA, T.; NIIYAMA, H. Mg-V-Al mixed oxides with mesoporous properties using layered double hydroxides as precursors: catalytic behavior for the processo f ethylbenzene dehydrogenation to styrene under a carbon dioxide flow. Journal of Catalysis, v. 218, p. 104-110, 2003.
- CARLEY, A. F.; RAJUMON, M. K. and ROBERTS, M. W., Electronic-structure of copper particles supported on tio₂, graphite, and al₂o₃ substrates - a comparative-study J. Solid State Chem., v. 106, p. 156-163, 1993.
- CASTELLAN G. Fundamentos de Físico-Química, Editora LTC, 1ª Edição, Rio de Janeiro – RJ, p. 439 – 470, 1999.
- CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F. Alternative process for the production of styrene. Applied Catalysis A, v. 133, p. 219-239, 1995

- CHANG, J. S.; PARK, M. S.; PARK M. S. Beneficial effect of carbon dioxide in dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over zeolite-supported iron oxide catalyst *Chemistry Letters*, v. 2000, p 1123-1125, 1997.
- CONTESCU, A.; VASS, M.; CONTESCU, C.; PUTYERA, K.; SCHWARS, J. A. Acid buffering capacity of basic carbons revealed by their continuous pK distribution *Carbon*, v. 36, p. 247-258, 1998.
- COULTER, 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. Letters*, v. 31, p.1-8, 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.
- COUTINHO, F. M. B.; CID, R. C. A. Styrene divinylbenzene copolymers - formation of porous structure by using precipitants as diluents in suspension polymerization *Eur Polym J.*, v. 26, p.1185–1188, 1990.
- COUTINHO, F. M. B.; RABELO, D. Scanning electron microscopy study of Styrene-Divinilbenzene copolymers. *European Polymer Journal*, v. 28, n.12, p.1553-1557, 1992.
- COUTINHO, F. M. B.; SOUZA, R. R.; GOMES, A. S. Synthesis, characterization and evaluation of sulfonic resins as catalysts *European Polymer Journal*, v. 40, p. 1525-1532, 2004.
- DAMONDARAN, S.; JIANG, H.; DESAI, P.; ABHIRAMAN, A. S. Evolution of structure and properts 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. and VANNICE, M. A., Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and drifts *Carbon*, v. 36, p. 1821-1831, 1998.
- DANDEKAR, A.; BAKER, R. T. K.; VANNICE M. A.. Carbon-supported copper catalysts I. Characterization. *Journal of Catalysis*, v. 183, p. 131–154, 1999.
- DELORME, L. F. L.; CEREJO, F. M. M.; GROOTJANS, J. F. *Europeans*, v. 401, p. 462, 1990.

- DESIMONI, E.; CASELLA, G. I.; SALVI, A. M.; CATADI, T. R. I. and MORONE, A. XPS investigation of ultra-high-vacuum storage effects on carbon-fiber surfaces *Carbon*, v. 30, p. 527-531, 1992.
- DEURBERGUE, A; OBERLIN, A. Stabilization and carbonization of PAN-based carbon-fibers as related to mechanical properties. *Carbon*, v. 29, p. 621-3, 1991.
- DEV, K.; PATHAK, R.; RAO, G. N. Sorption behaviour of lanthanum (III), neodymium (III), terbium (III), thorium (III) and uranium (VI) on Amberlite XAD-4 resin funcionazed with bicines ligands. *Talanta*, v. 48, p. 579-584, 1999.
- DONGHWAN, C. Influence of heat-tretment temperature on physical properties and microstructure of phosphoric acid coated Oxi-PAN fiber/phenolic composites. *Hanguk Chaelyo Hakhoechi*, v. 6(10), p. 1025-1033, 1996.
- DUJARDIN, M. C.; CAZÉ, C.; VROMAN, I. Ion-exchange resins bearing thiol groups to remove mercury. Part 1: syntesis and uses of polymers prepared from thioester supported resin. *Reactive & Functional Polymers*, v. 43, p. 123-132, 2000.
- ESQUIVEL, J. M. D. Catalizadores y Microscopia Eletrônica. 2º Curso Ibero Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes. São Carlos, Brasil, p. 64 a 91, 2001.
- FALCONER, J. L.; SCHWARZ, J. A. Temperature-programmed desorption and reaction - applications to supported catalysts *Catal. Review Sci. Eng.*, v. 25, p. 141-227, 1983.
- 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, p. 1-20, 2001.
- FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, v. 37, p. 1379-1389, 1999.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian. Porto, Lisboa. p. 56-128, 1989.

- FITE, C.; IBORRA M.; TEJERO J.; CUNILL, F.; IZQUIERDO, J.F. Drying of acidic macroporous styrene-divinyl-benzene resins *Macromol. Rep. A31:943-951, Suppl. 6-7, 1994.*
- FORD, W. T. Polymeric reagents and catalysts an overview – ACS Symposium Series 308, p. 1-16, 1986.
- FRAGA, M. A.; JORDÃO, E.; MENDES, M. J.; FREITAS, M. M. A.; FARIA, J. L.; FIGUEIREDO, J. L. Properties of carbon-supported platinum catalysts: role of carbon surface sites. *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 355-364, 2002.
- FRITZ, J. S; STORY, J. N. Selectivity behavior of low-capacity, partially sulfonated, macroporous resin beads *J Chromatogr*, v. 90(2), p. 267–74, 1974.
- FUJIMOTO, K.; SHIKADA, T.; OMATA, K.; TOMINAGA, H.; Vapor-phase carbonylation of methanol with supported nickel metal-catalysts *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v. 21(3), p. 429-432, 1982.
- GAÑÁN, J.; GONZÁLEZ, J.F.; GONZÁLEZ-GARCÍA, C. M.; RAMIRO, A.; SABIO, E.; ROMÁN, S. Carbon dioxide-activated carbons from almond tree pruning: Preparation and characterization. *Applied Surface Science*, v. 252, p. 5993–5998, 2006.
- GARROU, P. E. Stability of polymer. supported metal catalysts. ACS Symposium Series 308, p. 86, 1986.
- GAVRILLIDIS, A.; VARMA, A.; MORBIEDELLI, M. Optimal distribution of catalyst in pellets *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v.35, p. 399-456, 1993.
- GEISLER, S.; VAUTHEY I.; FARUSSENG D.; ZANTHOFF H.; MUHLER M. Ethylbenzene into styrene with carbon dioxide over modified vanadia–alumina catalysts. *Catalysis Today*, v. 81, p. 413–424, 2003.
- GIERAK, A. Preparation, characterization and adsorption application of spherical carbon adsorbents obtained from sulfonated polymers. *Materials Chemistry and Physics*, v. 41, p. 28-35, 1995.
- GONZÁLEZ M. T.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, S. A. M. M.; RODRÍGUEZ-REINOSO F. Correlation between surface-areas and micropore volumes of activated carbons obtained from physical adsorption and immersion calorimetry *Langmuir*, v. 11, p. 2151-2155, 1995.
- GRIBANOV, A. V.; SAZANOV, Y. N. Carbonization of polymers. *San Petersburg*, v. 70(6), p. 881-902, 1997.

- GRUNEWALD, G. C.; DRAGO, R. S. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over carbon-based catalysts. *Jounal Molec. Catal.*, v. 58, p. 227-233, 1990.
- GUERRERO, R. A.; RODRÍGUEZ, R. I., Oxydehydrogenation of ethylbenzene to styrene catalyzed by graphites and activated carbons *Carbon*, v. 32, p. 23, 1994.
- 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-Vinylpiridine: Divinilbenzene copolymers, v. 59, p. 1371-1377, 1996.
- HARLAND, C. E. Ion exchange: Theory and Practice. Cambridge, The Royal Society of Chemistry Paperbacks, p. 02, 22-23, 60-61. 1994.
- HILGEN, H.; DEJONG, G. J.; SEDEREL, W.L. Styrene-divinylbenzene copolymers 2. conservation of porosity in styrene-divinylbenzene copolymer matrices and derived ion-exchange resins *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 19, p. 2647-2654, 1975.
- HIRANO, T. Active phase in potassium-promoted iron-oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene *Appl. Catal.*, v. 26, p. 81-90, 1986 (B).
- HIRANO, T. Dehydrogenation of ethylbenzene on potassium-promoted iron oxide catalysts containing various transition metal oxides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 59, p. 1653, 1986 (A).
- HRADIL, J.; SVEC F. Change in the porous structure of macroporous copolymers due to successive effects of solvents and temperature. *Angew Makromol. Chem.*, v. 135, p. 85-97, 1965.
- HU, X.; LEI, L.; CHU, H. P.; YUE, P. L. Copper/activated carbon as catalyst for organic wastewater treatment. *Carbon*, v. 37, p. 631-637, 1999.
- HUANG, H.Y.; YANG, R.T., Catalyzed carbon-NO reaction studied by scanning tunneling microscopy and ab initio molecular orbital calculations *J. Catal.* v. 185, p. 286-296, 1999.
- IKENAGA, N.; TSURUDA, T.; SENMA K.; YAMAGUCHI T.; SAKURAI Y.; SUZUKI T Dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide using activated carbon-supported catalysts. *Eng. Chem. Res.*, v. 39, p. 1228, 2000.

- ILLAN-GOMÉZ, M. J.; GARCÍA-GARCÍA, A.; SALINAS-MARTÍNEZ, L. C.; LINARES-SOLANO, A. Activated carbons from Spanish coals. 2. Chemical activation. *Energy Fuel*, v. 10(5), p. 1108–14, 1996.
- JAIN, M. K.; ABHIRAMAN, A. S. Conversion of acrylonitrile-based precursor fibers to carbon fibers: part 1. A review of the physical and morphological aspects. *J. Mater Sci*, v. 22(1), p. 278–300, 1987.
- JENKINS, G. M. K. *polymeric carbons — carbon fibre*, Cambridge: Cambridge University, 1976.
- JIRKA, I. An study of copper clusters on carbon *Surf. Sci.*, v. 232, p. 307-315, 1990.
- KO T. H. The influence of pyrolysis on physical properties and microstructure of modified PAN fibers during carbonization. *Carbon*, v. 38, p. 825–9, 2000.
- KO, T. H.; CHIRANAIK, P.; LU, C. K.; LIN, C. H. The effects of activation by carbon-dioxide on the mechanical-properties and structure of pan-based activated carbon-fibers, *Carbon*, v. 30, p. 647-655, 1992.
- KOCIRÍK, M.; BRYCH, J.; HRADIL, J. Carbonization of bead-shaped polymers for application in adsorption and in composite membranes. *Carbon*, v. 39, p. 1919-1928, 2001.
- KOLARZ, B. N.; A. TROCHIMCZUK; WOJACZYNSKA M. Surface sulfonated highly crosslinked styrene-divinylbenzene copolymers *Angewandte Makromol. Chem.*, v. 162, p. 193-201, 1988.
- KUNIN, R. *Ion Exchange Resins*. Malabar – Florida, Robert E. Krieger Publishing Company, p. 01-03, 1982.
- LAHAYE, J.; NANSÉ, G. Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers. *Carbon*, v. 37, p. 585-590, 1999.
- LÁSZLÓ K.; BÓTA A.; DÉKÁNY I. Effect of heat treatment on synthetic carbon precursors *Carbon*, v. 41, p. 1205-1214, 2003.
- LÁSZLÓ K.; BÓTA A.; NAGY, L. G. Comparative adsorption study on carbons from polymer Precursors *Carbon* v. 38, p. 1965–1976, 2000.
- LÁSZLO, K.; BÓTA, A.; NAGY, L. G.; SUBKLEW, G.; SCHWUGER, M. J. Fractal approach of activated from solid waste materials. *Colloids and Surface*, v. 138, p. 29-37, 1998.

- LÁSZLÓ, K.; TOMBÁ CZ, E.; JOSEPOVITS, K. Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors. *Carbon*, v. 39, p.1217-1228, 2001.
- LEE E. H. Iron oxide catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of steam *Catal. Rev.*, v. 8, p. 285, 1973.
- LEE, E. H.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v. 8, p. 285, 1963.
- LEON, Y; LEON, C. A.; RADOVIC, L. R. Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces. In: Thrower PA, editor, *Chemistry and physics of carbon*, New York: Marcel Dekker, vol. 24, p. 213–310, 1994.
- LÉÓN-GONZALEZ, M. E.; PÉRES-ARRIBAS, L. V. Chemically modified polymeric sorbents for sample preconcentration *J. Chromatogr., A* 902, v. 1, p. 3-16, 2000.
- LI, F.; HUANG, J.; ZOU, J.; PAN, P.; YUAN, G. Polymer-derived carbon-supported group VIII metals catalysts for vapor phase carbonylation of methanol. *Applied Catal. A.*, v. 251, p. 295-304, 2003.
- LI, F.; HUANG, J.; ZOU, J.; PAN, P.; YUAN, G. Preparation and characterization of porous carbon beads and their application in dispersing small metal crystallites *Carbon*, v. 40, p. 2871-2877, 2002.
- LI, W. Y.; LETTMANN C.; MAIER W. F. Amorphous porous MxTi mixed oxides as catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene *Catalysis Letters*, v. 69 (3-4), p. 181-188, 2000.
- 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.*, v. 3(1), p. 67-79, 1997.
- LIETO, J.; MILSTEIN, D.; ALBRIGHT, R. L.; MINKIEWICZ, J. V.; GATES, B. C. Polymeric supports for catalysts *Chemtec*, v. 13, p. 46-53, 1983.
- LILLO R. M. A.; LOZANÓ C. D.; CAZORLA A. D.; LINARES S. A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. II. Activation by NaOH. *Carbon*, v. 39(5), p. 751–9, 2001.
- LUNDIN, J.; HOLMLID, L.; MENON, P. G.; NYBERG, L. Surface-composition of iron-oxide catalysts used for styrene production - an auger-electron spectroscopy scanning electron-microscopy study *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, p. 2500-2505, 1993.

- 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, 1991, p. 137, Dissertação de Mestrado. Instituto de Macromoléculas – UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- MACIÁ, A. J. A.; MOORE, B. C.; CAZORLA, A. D.; LINARES, S. A. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activ vs. chemical activation. *Carbon*, v. 42, p. 1367–1370, 2004.
- MAMEDOV E. A.; TALYSHINSKII R. M.; RIZAYEV R. G.; FIERRO J. L. G.; CORBERAN V. C. *Catal. Today*, v. 32, p. 177, 1996.
- 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 Catal. A-General*, v. 127, p. 1-40, 1995.
- MARSH, H, GRIFFITS, J. IN: TOYOHASHI, editor, *Proc. Int. Symp. on Carbon, New Processes and New Applications*, Tokyo: Kagaku Gijutsusha, p. 81, 1982.
- 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. *Appl. Catal.*, v. 67, p. 179, 1991.
- MCENANEY, B.; MAYS, T.J. IN: MARSH H, editor, *Introduction to carbon science*, Boston: Butterworth, 1989, p. 154.
- MCMASTER L. P.; GILLILAND, E.R. Preparation and characterization of a modified ion-exchange resin *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v. 11, p. 97-105, 1972.
- MICHAELS, J. N.; VAYENAS, C. G. Kinetics of vapor-phase electrochemical oxidative dehydrogenation of ethylbenzene *J. Catal.*, v. 85, p. 477-487, 1984.
- 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.
- MIMURA, N.; SAITO, M. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts in the presence of carbon dioxide *Catal. Today*, v. 55, p. 173-178, 2000.

- MIMURA, N.; TAKAHA, I.; SAITO, M.; HATTORI, T.; OHKAUMA, K.; ANDO, M. Dehydrogenation of ethylbenzene over iron oxide-based catalyst in the presence of carbon dioxide *Catal. Today*, v. 45, p. 61-64, 1998.
- MIYAKOSHI, A.; UENO, A., ICHIKAWA M. XPS and TPD characterization of manganese-substituted iron-potassium oxide catalysts which are selective for dehydrogenation of ethylbenzene into styrene. *Applied Catalysis*, v. 219, p. 249-258, 2001.
- MOREIRA, R. F. P. M.; JOSE, H.J., RODRIGUES, A.E. Modification of pore size in activated carbon by polymer deposition and its effects on molecular sieve selectivity *Carbon*, v. 39, p. 2269–2276, 2001.
- MORELLI, J. J. Thermal-analysis using mass-spectrometry - a review *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 18, p. 1-18, 1990.
- MORRA, M.; OCCHIELLO, E.; GARBASSI, F. Surface characterization of plasma-treated ptfе *Surf. Interface Anal.*, v. 16, p. 412-417, 1990.
- MUHLER, M.; SCHUTZE, J.; WESEMAMM, M.; RAYENT, T.; DENT, T; ERTL, G. The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. 1. solid-state chemistry and bulk characterization *Journal Catal.*, v. 126, p. 339-360, 1990.
- NASRIN. R. K; CAMPBELL. M.; SANDI G.; GOLÀS J. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge - I Effect of zinc chloride activation. *Carbon*, v. 38, p. 1905-1915, 2000.
- NEELY, J. W. Characterization of polymer carbons derived from porous sulfonated polystyrene *Carbon*, v. 19, p. 27-36, 1981.
- NORIYUKI, Y.; SATORU, K; MAKOTO, Y.; PETER, P.; STEVE, W. Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid *Appl. Catal. A.*, v. 221, p. 253-, 2001.
- OH WOO. S.; AYALA N.; BROADBELT, L. J. Mechanistic interpretation of base-catalyzed depolymerization of polystyrene. *Catalysis Today*, v. 55*1-2), p. 161-171, 2000.
- 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.*, v. 288, p. 220-231, 2005.

- OKAY, O.; SONER, E.; GRUNGO, R. A.; BALKAS T. I. Heterogeneous styrene divinylbenzene copolymers in collapsed and reexpanded states *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 31, p. 1785-1795, 1986.
- OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C. Desidrogenação do etilbenzeno sobre compostos de ferro e alumínio. *Química Nova*, v. 26, n. 2, 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.
- OLIVEIRA, S. B.; RABELO, D.; RANGEL, M. C. Monitoring the preparation of spherical activated carbon from sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer. *Studies in Surface Science and Catalysis, Nano IV*, Elsevier B. V., v. 156, p. 609-616, 2005.
- 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*, v. 151, p. 245-252, 2000.
- PARK, S. H.; MCCLAIN, S.; TIAN, Z. R.; SUIB, S. L. and KARWACKI, C., Surface and bulk measurements of metals deposited on activated carbon *Chem. Mater.*, v. 9, p. 176-183, 1997.
- PARMIGIANI, F.; PACCHIONI, G.; ILLAS, F. and BAGUS, P. S. Studies of the Cu-O bond in cupric oxide by x-ray photoelectron-spectroscopy and abinitio electronic-structure models *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, v. 59, 255-269, 1992.
- PATELL, S.; TURNER, J. C. R. *J. Sep. Proc Technol.*, v. 1 (2), p. 31-, 1980.
- PEREIRA M. F. R.; ÓRFÃO J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Influence of the textural properties of an activated carbon catalyst on the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 241, p. 165–171, 2004.
- PEREIRA, I. T. Q. Preparação e caracterização de resinas macroporosas de troca iônica. Rio de Janeiro, 1985. p. 191. Dissertação de Mestrado – Instituto de Macromoléculas – UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- 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.
- PUENTE, G.; PIS, J. J.; MENÉNDEZ, J. A.; GRANGE, P. Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons. *J. Anal. App. Pyrolysis*, v. 43, p. 125 – 138, 1997.
- RABELO, D.; COUTINHO, F. M. B. Porous structure formation and swelling properties of styrene–divinylbenzene copolymers. *Eur Polym J.*, v. 30, p. 675–82, 1994.
- RABIA, I.; BENCHEIKH, Z.; GUETTAF, H.; IAYADENE, F.; SAGGOU, A.; ZEROUK, Scanning electron microscopy study of chlorosulfonated styrene-divinylbenzene macroporous React. *Funct. Polym.*, v. 31, p. 149-153, 1996.
- RADOVIC, L. R. and RODRIGUEZ-REINOSO F. Carbon materials in catalysis *Chem. Phys. Carbon*, v. 25, p. 243-358, 1997.
- REZENDE, S. M.; SOARES, B. G; COUTINHO, F. M. B. Evaluation of sulfonic resins as catalysts in transesterification of vegetable oils. *Polímeros*, v.15, n. 3, p.186-192, 2005.
- RIVAS, B. L.; MATURAMA, H. A.; PERIC, I. M.; PEREIRA, E. Dual Sorption of metal-ions on crosslinked resin of 2-acrylamidoglycolic acid and 4-vinylpyridine. *Polymer Bulletin*, v. 37, p. 191-196, 1996.
- RODRIGUEZ, R. F.; MOLINA, S. M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 76-77, p. 271-294, 1998.
- ROMATIER, J.; BENTHAN, M.; FOLEY, T.; VALENTINE, J. A. Process Dewitt *Petrochem Rev. Houston Texas*, p. k 1, 1992
- SAKURAI Y.; SUZAKI T.; IKENAGA N.; SUZUKI T. Dehydrogenation of ethylbenzene with na activated carbon-supported vanadium catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 192, p. 281–288, 2000.
- SAKURAI, Y.; SUZAKI, T.; NAKAGAWA, K.; IKENAGA, N.; AOTA, H.; SUZUKI, T. Dehydrogenation of ethylbenzene over vanadium oxide-loaded MgO catalyst: Promoting effect of carbon dioxide. *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 16–24, 2002.

- 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*, v. 37, p. 207-215, 1988.
- SEDEREL, W. L.; de JONG, G. J. Styrene-divinylbenzene copolymers - construction of porosity in styrene divinylbenzene matrices *J. Appl Polym Sci.*, v. 17, p. 2835–2846, 1973.
- SEREDYCH, M.; CHARMAS, B.; JABLÓŃSKA-PIKUS, T.; GIERAK, A. Preparation of synthetic carbon adsorbents and investigation on porous structure of obtained adsorbents with α s method *Materials Chemistry and Physics*, v. 82, p. 165–172, 2003.
- SHAH, R.; DEVI, S. Preconcentration and separation of paladium (III) and platinum (IV) on a dithiozone anchored poly(vinylpyridine)-based chelatin resin. *Analytica Chimica Acta*, v.34, p. 217-224, 1997.
- SHREVE, M. R.; BRINK, A. J. *Indústrias dos Processos Químicos*, Editora Guanabara Koogan S. A., Rio de Janeiro – R. J., vol. 1, p. 140, 1977.
- SILVA, V. J., “Avaliação da adsorção de íons ferro em polímeros reticulados porosos contendo grupos piridina e nitrila”. 2001. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO.
- SIQUEIRA, M. I. N. Síntese e caracterização de resinas de troca aniônica. Rio de Janeiro, 1989. p. 136. Dissertação de Mestrado. Instituto de Macromoléculas – UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SMITH, C. G.; SMITH, P. B.; PASZTOR A. J.; MCKELVY, M. L.; MEUNIER D. M.; FROELICHER, S. W. *Anal. Chem.*, v. 67, p.,97-126, 1995.
- SMITH, C. G.; SMITH, P. B.; PASZTOR, A. J.; MCKELVY, M. L.; MEUNIER, D. M.; FROELICHER, S. W. and ELLABOUDY, A. S. *Anal. Chem.*, v. 65, p. 217-243, 1993.
- SOARES A. G. Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- STOBBE, D. E.; BUREN, VAN, F. R.; DILLEN, VAN A. J.; GEUS, J. W. J. *Catal.*, v. 135, p. 533-548, 1992.
- STOCH, J. and GABLANKOWSKA-KUKUCZ, J., The effect of carbonate contaminations on the xps-o-1s band-structure in metal-oxides *Surf. Interface Anal.*, v. 17, p. 165- 167,1991.

- SUBRAHMANYAM, C.; DMITRI, A. B.; LIOUBOV KIWI-MINSKER Dynamic behaviour of activated carbon catalysts during ozone decomposition at room temperature *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 61, p. 98–106, 2005.
- SUGINO, M.; SHIMADA, H.; TURUDA, T.; MIURA, H.; IKENAGA, N.; SUYUZI, T. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide. *Applied Catalysis A; General*, v. 121, p. 125-137, 1995.
- TEWARI, P. K.; SINGH, A. K. Synthesis, characterization and applications of pyrocatechol modified amberlite XAD-2 resin for preconcentration and determination of metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *Talanta*, v.53, p. 863-868, 1996.
- TRENS, P.; PECKETT, J. W.; STATHOPOULOS V. N.; HUDSON, M. J.; P. J. Pomonis, *Applied Cat.*, v. 21, p. 217-226, 2003.
- TSENG, H. H.; WEY, M. Y. Effects of acid treatments of activated carbon on its physiochemical structure as a support for copper oxide in DeSO₂ reaction catalysts *Chemosphere*, v. 62, p. 756–766, 2006.
- VAN DAM, H. E.; BEKKUM H. Preparation of platinum on activated carbon *J. Catal.*, v.31, p. 335-, 1991.
- VISLOVSKIY, V. P.; CHANG, J. S.; PARK, M. S.; PARK, S. E. Ethylbenzene into styrene with carbon dioxide over modified vanadia-alumina catalysts. *Catalysis Communication*, v. 3, p. 227-231, 2002.
- VRIELAND, G. E.; MENON, P. G. Nature of the catalytically active carbonaceous sites for the oxydehydrogenation of ethylbenzene to styrene - a brief review *Appl. Catal.*, v. 77, p. 1-8, 1991.
- WARSHAWSKY, A.; STRIKOVSKY, A. G.; JERABEK, K.; CORTINA, J. L. Solvent-impregnated resins via acid-base interaction of poly(4-vinylpyridine) resin and di(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid. solvent extraction and ion exchange, v. 15, p. 259-283, 1997.
- WEBB, P. A.; ORR, C. Analytical methods in fine particle technology, norcross. Micromeritics Instrument Corporation, p. 53-153, 1997.
- WEISS, W. X.; WOLFGANG R. Surface chemistry and catalysis on well-epitaxial iron-oxide layers *Progress in Surface Science*, v. 70, p. 1–151, 2002
- WHEATON, R. M.; MC-MAHON, L.E.. US Patent 3,233,030 (1964).
- WILCKEN, H. and SCHULTEN, H. R. Differentiation of resin-modified paints by pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry and principal component

- analysis Fresenius Journal of Analytical Chemistry, v. 355(2), p. 157-163, 1996.
- WU, R. S. S.; LAU, T. C. Polymers-ligands: a novel chemical device for monitoring heavy metals in the aquatic environment. Marine Pollution Bulletin, v. 32, p. 391-396, 1996.
 - YENISOY-KARAKAS, S; AYGUN, A.; GUNES, M.; TAHTASAKAL, E. Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics. Carbon, v. 42, p. 477-484, 2004.
 - YOO J., Appl. Catal. A: Gen., v. 19, p.142, 1996.
 - YOSHIDA, M.; HIRAI, M. Process for production of activated carbon fibers US Patent 4285831, 1981.
 - ZHICHANG, L.; LICHENG, L.; LU, C.; LIU, L.; WU, D. Transformation of doped Fe in pitch sphere in carbonization and activation process. Fuel, v. 79, p. 1991-1996, 2000.
 - ZHU, Q.; MONEY, S. L.; RUSSEL, A. E.; THOMAS, K. M. Determination of the fate of nitrogen functionality in carbonaceous materials during pyrolysis and combustion using X-ray absorption near edge structure spectroscopy Langmuir; v. 13, p. 2149 -2157, 1997.
 - ZHYZNEVSKIY, V.; TSYBUKH R.; GUMENETSKIY, K. Physico-chemical and catalytic properties of Fe-Bi-Mo-O-x catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. React. Kinet. Catal. Lett., v. 71(2), p. 209-215, 2000.
 - ZIPPI, E. M.; KABALKA, G. W. Synthesis, characterization and pyrolysis of poly(styrene/divinylbenzene) derivatives Carbon; v. 34, p. 1539 - 1542, 1996.

CURRICULUM VITAE

Dezembro/2007

DADOS PESSOAIS

Nome Sérgio Botelho de Oliveira
Nome em citações bibliográficas OLIVEIRA, S. B.
Sexo masculino
Filiação Carlos Antonio de Oliveira e Antonina Botelho de Oliveira
Nascimento 14/12/1965 - Salvador/BA - Brasil

Endereço residencial Av. Piratininga Chácara 44 Cond. Portal da Amazônia Casa 10
Pq. Amazônia - Goiânia
74835-160, GO - Brasil
Telefone: 62 39410752 99763540

Endereço profissional
Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás, Coordenação de Química Industrial
R. 75 nº46 Centro – Goiânia, 74055-110, GO - Brasil
Telefone: 62 3227 2815

e-mail para contato : dr_botelho@yahoo.com.br
e-mail alternativo : botelho@quimica.ufg.br

Formação Acadêmica/Titulação

- 2002 - 2007** Doutorado em Química.
Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, Brasil
Título: PREPARAÇÃO DE CATALISADORES BASEADOS EM CARVÃO ATIVADO POLIMÉRICO PARA A DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO COM DIÓXIDO DE CARBONO
Orientador: Maria do Carmo
Áreas do conhecimento : Cinética Química e Catálise
Setores de atividade : Fabricação de catalisadores
- 1999 - 2001** Mestrado em Química.
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiania, Brasil
Título: Caracterização de Elastômeros Naturais Provenientes de Plantas do Cerrado: Tiborna(Himathantus obovatus) e Mangabeira (Hancornia speciosa), Ano de obtenção: 2001
Orientador: Wilson Botter Junior
Palavras-chave: látex, Elastômeros, Termodegradação, fotodegradação, natural rubber
Áreas do conhecimento : Química de Materiais
Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais
- 1987 - 1992** Graduação em Química Industrial.
Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, Brasil
- 1983 - 1985** Ensino Profissional de nível técnico.
Centro Federal de Educação Tecnológica da Bahia, CEFET/BA, Salvador, Brasil

Formação complementar

- 2004 - 2004** Curso de curta duração em Reforma Catalítica de nafta de petróleo.
Sociedade Brasileira de Catálise, SBCAT, Brasil
- 2006 - 2006** Curso de curta duração em Métodos de caracterização de catalisadores.
Associação Brasileira de Química, ABQ, Rio De Janeiro, Brasil
- 2006 - 2006** Curso de curta duração em Controle de qualidade microbiológica.
Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás, CEFETGO, Brasil
-

Atuação profissional

1. Braskem S/A - BRASKEM

Vínculo institucional

1985 - 1993 Vínculo: Outro , Enquadramento funcional: Funcionário , Carga horária: 44, Regime: Integral

Atividades

08/1985 - 08/1993 Serviço Técnico Especializado

Especificação:

Execução de análises químicas inerentes ao processo industrial

2. Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás - CEFETGO

Vínculo institucional

2003 - Atual Vínculo: Servidor público , Enquadramento funcional: Professor de Ensino Superior , Carga horária: 40, Regime: Integral

Atividades

01/2003 - Atual Conselhos, Comissões e Consultoria, Coordenação de Química Industrial

Especificação:

Consultor Técnico

01/2003 - Atual Graduação, Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial

Disciplinas Ministradas:

Operações Unitárias, Processos Industriais da Química Orgânica e Inorgânica, Otimização de Processos e Tecnologia de Alimentos

3. Companhia Petroquímica de Camaçari - CPC

Vínculo institucional

1985 - 1985 Vínculo: Outro , Enquadramento funcional: Estagiário , Carga horária: 40, Regime: Integral

Atividades

01/1985 - 06/1985 Serviço Técnico Especializado

Especificação:

Análise química e acompanhamento de processo

4. Conselho Regional de Química XII - CRQ

Vínculo institucional

2001 - Atual Vínculo: Conselheiro , Enquadramento funcional: Cargo Eletivo , Carga horária: 0, Regime: Parcial

Atividades

02/2001 - Atual Conselhos, Comissões e Consultoria

Especificação:

Membro de conselho

5. Nalco Produtos Químicos - NALCO

Vínculo institucional

1994 - 1995 Vínculo: Outro , Enquadramento funcional: Funcionário , Carga horária: 40, Regime: Integral

Atividades

02/1994 - 01/1995 Serviço Técnico Especializado
Especificação:
Acompanhamento de processo e tratamento de água industrial

6. Sabará Produtos Químicos Ltda - SABARÁ

Vínculo institucional

1999 - 2000 Vínculo: Outro , Enquadramento funcional: Prestador de Serviços , Carga horária: 20, Regime: Parcial

Atividades

01/1999 - 12/2000 Serviço Técnico Especializado
Especificação:
Consultoria

7. Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - Departamento Nacional - SENAI/DN

Vínculo institucional

2000 - Atual Vínculo: Outro , Enquadramento funcional: Conselheiro, Regime: Parcial

Atividades

06/2000 - Atual Serviço Técnico Especializado, Regional Goiás
Especificação:
Instrutor - Segurança no Trabalho

08/2000 - Atual Serviço Técnico Especializado, Regional Goiás
Especificação:
Instrutor - Química Industrial

8. Tecnoquímica Produtos e Serviços Ltda - TECNOQUÍMICA

Vínculo institucional

1995 - 1997 Vínculo: Outro , Enquadramento funcional: Sócio Cotista , Carga horária: 40, Regime: Integral

Atividades

02/1995 - 03/1997 Serviço Técnico Especializado
Especificação:
Desenvolvimento de produtos e vendas técnicas

9. Universidade Católica de Goiás - UCG

Vínculo institucional

2000 - 2001 Vínculo: Celetista , Enquadramento funcional: Professor convidado ,
Carga horária: 30, Regime: Parcial

Atividades

08/2000 - 08/2001 Graduação, Engenharia de Alimentos Eng Produção e Eng Ambient
Disciplinas Ministradas:
Química Geral , Operações Unitárias

10. Universidade Estadual de Goiás - UEG

Vínculo institucional

2000 - 2003 Vínculo: Outro , Enquadramento funcional: Professor em Cargo
Comissionado , Carga horária: 40, Regime: Integral

Atividades

08/2000 - Atual Pesquisa e Desenvolvimento, Unidade Universitária de Ciências
Exatas e Tecnológicas
Linhas de Pesquisa:
Caracterização de elastômeros naturais

08/2000 - Atual Graduação, Química
Disciplinas Ministradas:
*Química Geral , Química Inorgânica Experimental , Química Orgânica Experimental ,
Supervisão de Estágio*

01/2001 - Atual Pesquisa e Desenvolvimento, Unidade Universitária de Ciências
Exatas e Tecnológicas
Linhas de Pesquisa:
Materiais

11. Universidade Federal de Goiás - UFG

Vínculo institucional

2001 - Atual Vínculo: Celetista , Enquadramento funcional: Professor substituto ,
Carga horária: 40, Regime: Integral

Atividades

03/2001 - Atual Graduação, Farmácia Eng. Elétrica Eng. da Computação
Disciplinas Ministradas:
Físico-Química , Química Geral

02/2003 - Atual Projetos de pesquisa, Escola de Engenharia Civil
Participação em projetos:
*Variabilidade dos Processos de Autodepuração Biológica nas Águas do Rio Meia
Ponte, Goiás*

Linhas de pesquisa

- 1.** Caracterização de elastômeros naturais
- 2.** Materiais
Objetivos:Desenvolvimento de novos materiais aplicados a liberadores de
medicamentos
Palavras-chave: Álcool polivinílico
Áreas do conhecimento : Química
Setores de atividade : Fabricação de produtos químicos

Projetos

- Variabilidade dos Processos de Autodepuração Biológica nas Águas do Rio Meia Ponte, Goiás
Integrantes: Sérgio Botelho de Oliveira (Responsável);
Financiador(es): CNPq

Áreas de atuação

1. Cinética Química e Catálise
2. Química de Materiais
3. Petróleo e Petroquímica
4. Operações de Separação e Mistura
5. Tecnologia Química
6. Tecnologia de Tratamento de Águas e Efluentes Industriais

Idiomas

Inglês Compreende Razoavelmente , Fala Razoavelmente, Escreve Razoavelmente, Lê Razoavelmente
Espanhol Compreende Razoavelmente , Fala Pouco, Escreve Pouco, Lê Razoavelmente
Português Compreende Bem , Fala Bem, Escreve Razoavelmente, Lê Bem

Produção em C, T & A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. OLIVEIRA, S. B., Rabelo, D., Rangel, M.C.
Monitoring the preparation of spherical activated carbon from sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer. *Nanoporous Materials.* , 2005.

Referências adicionais : Holanda/Inglês. Meio de divulgação: Impresso

2. LIMA, E. C. O., SARTORATTO, P. P. C., AYRES, A. M., OLIVEIRA, S. B.
Aluminum/sodium phosphate-based closed cell ceramic foams. *Journal of Non-Crystalline Solids.* , v.279, p.60 - 71, 2001.

Palavras-chave: Ceramic, foams, phosphate

Áreas do conhecimento : Química de Materiais

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais

Referências adicionais : Holanda/Inglês. Meio de divulgação: Impresso, Home page: www.elsevier.com

3. SALES, E. A., SANTOS, R. C., OLIVEIRA, S. B., SANTOS, L. B. O.
Catalisadores Bimetálicos na Hidrogenação Seletiva do Acetileno. *Anais da Associação Brasileira de Química.* , v.46, p.65 - 73, 1997.

Palavras-chave: Acetylene, Catalysts, Hydrogenation

Áreas do conhecimento : Cinética Química e Catálise

Setores de atividade : Fabricação de produtos químicos

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos (completo)

1. OLIVEIRA, S. B.
Preparação de carvão ativado polimérico esférico para uso com suporte decatalisador de cobre e magnésiona reação de desidrogenação do etilbenzeno In: Congresso brasileiro de carbono, 2007, Gramado.

Preparação de carvão ativado polimérico esférico para uso com suporte decatalisador de cobre e magnésiona reação de desidrogenação do etilbenzeno. , 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Home page: [http://ufrgs]

2. OLIVEIRA, S. B., Barbosa, D. P., Monteiro A. P. M., Rabelo, D., Rangel, M.C.
Avaliação de Cobre Suportado em Carvão Ativado Polimérico na desidrogenação de Etilbenzeno In: XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 2006, Gramado - RG do Sul.

Anais do XX Simpósio Ibero Americano de Catálise. SBCAt, 2006. v.2.

Palavras-chave: Carvão ativado Polimérico, Desidrogenação Etilbenzeno, Cobre suportado em CAP

Áreas do conhecimento : Cinética e Catálise

Setores de atividade : Fabricação de produtos químicos

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários

3. OLIVEIRA, S. B.

Catalisador suportado em cavão ativado polimérico esférico In: III Congresso Brasileiro de Carbono - Carbono 2005, 2005, Rio de Janeiro.

III Congresso Brasileiro de Carbono - Carbono 2005. , 2005.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

4. OLIVEIRA, S. B.

Catalytic Wet Peroxide Oxidation of phenol over polymeric carbon-supported copper In: III Congresso Brasileiro de Carbono - Carbono 2005, 2005, Rio de Janeiro.

III Congresso Brasileiro de Carbono - Carbono 2005. , 2005.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

5. OLIVEIRA, S. B., Barbosa, D. P., Holtz, R.D., Rabelo, D., Rangel, M.C.

Desidrogenação do etilbenzeno sobre carvão ativado polimérico esférico In: XIII Congresso Brasileiro de Catálise, 2005

Anais do XIII Congresso Brasileiro de Catálise. , 2005.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

6. OLIVEIRA, S. B., Rabelo, D., Rangel, M.C., Holtz, R.D.

Preparação e Funcionalização de Carvão Ativado Polimérico Esférico In: XXVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas.

Anais da XXVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2005.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

7. OLIVEIRA, S. B., Barbosa, D. P., Rabelo, D.,

Reaproveitamento de Resina de Troca Iônica no Tratamento Fotocatalítico de Efluente Têxtil In: VIII Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, Águas de Lindóia.

Reaproveitamento de Resina de Troca Iônica no Tratamento Fotocatalítico de Efluente Têxtil. , 2005.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

8. OLIVEIRA, S. B.

Tratamento Microprocessado de Águas de Balneário por Ionização com Eletrodos de Cobre In: XLV Congresso Brasileiro de Química, 2005, Belém.

XLV Congresso Brasileiro de Química. , 2005.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

9. OLIVEIRA, S. B., COSTA, Orlene Silva da, CALIARI, Márcio

Reuso de Água em Indústria de Alimentos In: XIX Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2004, Recife- PE.

Resumo do XIX CBCTA. , 2004.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

10. OLIVEIRA, S. B., BOTTER JUNIOR, W.

Obtenção de compósitos de BN da Tibnorma e Pani In: XLII Congresso Brasileiro de Química, 2002

XLII Congresso Brasileiro de Química. , 2002.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

11. OLIVEIRA, S. B.

Obtenção de Compósitos de Polipirrol e Borracha Natural In: XLI Congresso Brasileiro de Química, 2001, Porto Alegre.

Anais do XLI Congresso Brasileiro de Química. São Paulo: ABQ, 2001. v.único.

Palavras-chave: Polipirrol, borracha natural

Áreas do conhecimento : Química de Materiais

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital

12. VILELA FILHO, O., VILELA FILHO, O., TEXEIRA, K. S.

OVF MRI Fiducial: A New and Long-lasting Material for Stereotactic MRI In: 13 Meeting of the World Society for Stereotactic and Functional Neurosurgery, 2001, Adelaide.

13 Meeting of the World Society for Stereotactic and Functional Neurosurgery. Adelaide: 13 Meeting of the World Society for Stereotactic and Functional Neurosurgery, 2001. v.1.

Palavras-chave: MRI, Stereotactic

Áreas do conhecimento : Química de Materiais, Neurocirurgia

Setores de atividade : Desenvolvimento de produtos tecnológicos voltados para a saúde humana

Referências adicionais : Austrália/Inglês. Meio de divulgação: Impresso

Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos (resumo)

1. Barbosa, D. P., OLIVEIRA, S. B., Rabelo, D., Rangel, M.C.

Ativação Oxidativa de Carvão Polimérico Esférico In: 29a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Poços de Caldas.

Anais da 29a. Reunião Anual da SBQ. São Paulo: SBQ, 2006. v.Único.

Palavras-chave: Carvão polimérico

Áreas do conhecimento : Química

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital

2. Lopes A. S., KATO, L., OLIVEIRA, S. B.

Avaliação da Atividade Anti-bacteriana, antioxidante e Citotóxica das Folhas de Annona Muricata In: XLVI Congresso Brasileiro de Química, 2006, Salvador - Bahia.

Anais do XLVI Congresso Brasileiro de Química. Associação Brasileira de Química, 2006. v.Único.

Palavras-chave: Annona Muricata

Áreas do conhecimento : Química

Setores de atividade : Produtos e processos biotecnológicos vinculados à saúde humana ou dos animais

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital

3. MAGALHAES, K. C. A., VERDE, J. J. L. N., Sá A., OLIVEIRA, S. B.

Determinação de Cafeína, Sacarina e Benzoato em Refrigerantes Cola por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência In: XLVI Congresso Brasileiro de Química, 2006, Salvador.

Anais do XLVI Congresso Brasileiro de Química. ABQ, 2006. v.Único.

Palavras-chave: Cromatografia

Áreas do conhecimento : Instrumentação Analítica

Setores de atividade : Ensaios de materiais e de produtos; análise de qualidade

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital

4. Holtz, R.D., OLIVEIRA, S. B., Rangel, M.C.

Preparação de CAPE a partir do Copolímero Sty-DVB Sulfonado In: 6º Encontro de Catálise, 2006, Aracajú - Sergipe.

Anais do 6º Encontro de Catálise. Salvador - Bahia: RECAT, 2006. v.Único.

Palavras-chave: Estireno-DVB, Carvão ativado Polimérico

Áreas do conhecimento : Química de Materiais

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários

5. OLIVEIRA, S. B.

Preparação de Catalisadores em Carvão Ativado Polimérico In: II Workshop da RESUDEC, 2006, Salvador - Bahia.

Anais do II Workshop da RESUDEC. ABQ, 2006. v.Único.

Palavras-chave: Carvão ativado Polimérico, Catalysts

Áreas do conhecimento : Cinética Química e Catálise

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital

6. FERREIRA, R. D., Barbosa, D. P., OLIVEIRA, S. B., Rabelo, D.

Síntese do Polímero (PVAC+PVA) esférico para uso em técnica de Embolização In: XLVI Congresso Brasileiro de Química, 2006, Salvador - Bahia.

Anais do XLVI do Congresso Brasileiro de Química. Associação Brasileira de Química, 2006. v.Único.

Palavras-chave: biopolímero, PVA, PVAc, Embolização

Áreas do conhecimento : Química de Materiais

Setores de atividade : Produtos e processos biotecnológicos vinculados à saúde humana ou dos animais

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital

7. Freitas K. B., SILVA, L. V., OLIVEIRA, S. B.

Tratamento de Efluente Textil Através do Reagente de Fenton In: XLVI Congresso Brasileiro de

Química, 2006, Salvador-Ba.

Anais do XLVI Congresso Brasileiro de Química. Associação Brasileira de Química, 2006. v.Único.

Palavras-chave: Reagente de Fenton

Áreas do conhecimento : Tratamentos e Aproveitamento de Rejeitos

Setores de atividade : Produtos e serviços voltados para a defesa e proteção do meio ambiente, incluindo o desenvolvimento sustentado

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital

8. OLIVEIRA, S. B., Rabelo. D., SILVA, Valmir Jacinto da, Rangel, M.C., Barbosa, D. P. Desenvolvimento de suportes catalíticos à base de resinas de Estireno-Divinilbenzeno Sulfonada In: XXVI Congresso Latino americano de Química, 2004, Salvador -BA.

Resumo do XXVI congresso latino americano de Química. , 2004.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

9. OLIVEIRA, S. B., Britto, J.M., Rabelo. D., Rangel, M.C.

Emprego de Esferas de Carvão Ativado no Abatimento de Fenol em Efluente de Indústria In: ENCAT - Encontro Regional de Catálise, 2004, São Luiz -Maranhão.

Resumo do ENCAT 2004. , 2004.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

10. OLIVEIRA, S. B., SILVA, Valmir Jacinto da, Rabelo. D., Holtz, R.D., Barbosa, D. P., Rangel, M.C. Estudo da Carbonização de Polímero à Base de Acrilonitrila In: XXVI Congresso Latino Americano de Química, 2004, Salvador-BA.

Resumo do XXVI Congresso Latino Americano de Química. , 2004.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

11. OLIVEIRA, S. B., Holtz, R.D., Barbosa, D. P., Rabelo. D., Rangel, M.C., Silva, M.L.

Estudo da Porosidade de Precursores Catalíticos à base de Copolímero Estireno-Divinilbenzeno Sulfonado In: XLIV Congresso Brasileiro de Química, 2004, Fortaleza-CE.

Resumo do XLIV Congresso Brasileiro de Química. , 2004.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Hipertexto

12. COSTA, Orlene Silva da, OLIVEIRA, S. B., PINTO, L. R.

Avaliação preliminar do tratamento de efluentes das indústriasdo Pólo Farmacêutico de Goiás In: XLIII Congresso Brasileiro de Química, 2003, Ouro Preto.

XLIII Congresso Brasileiro de Química - Ouro Preto - Minas Gerais - Livro de Resumos. , 2003. v.único. p.160 - 160

Palavras-chave: efluentes industriais, pólo farmacêutico, ETE, tratamento de efluentes

Áreas do conhecimento : Estudos e Caracterização de Efluentes Industriais

Setores de atividade : Outras atividades de assessoria e consultoria às empresas, Cuidado à saúde das populações humanas, Produtos e serviços voltados para a defesa e proteção do meio ambiente, incluindo o desenvolvimento sustentado

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

13. LANDIM, I. C., OLIVEIRA, S. B., COSTA, Orlene Silva da

Efluente de indústria domissanitária tratada com biopolímero In: XLIII Congresso Brasileiro de Química, 2003, Ouro Preto.

XLIII Congresso Brasileiro de Química - Livro de Resumos. , 2003. v.único. p.806 - 806

Palavras-chave: efluentes industriais, biopolímero, indústria domissanitária, tensoativos, detergente

Áreas do conhecimento : Operações Características de Processos Bioquímicos,Estudos e Caracterização de Efluentes Industriais

Setores de atividade : Assessoria ou consultoria de arquitetura ou engenharia, Produtos e serviços voltados para a defesa e proteção do meio ambiente, incluindo o desenvolvimento sustentado, Ensaios de materiais e de produtos; análise de qualidade

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

14. OLIVEIRA, S. B., PEREIRA, R. O., RIBEIRO, K. O., OLIVEIRA, A. E.

ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA A CLASSIFICAÇÃO DE REFRIGERANTES COMERCIALIZADOS NA ESTADO DE GIOÁS In: XLII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2002, RIO DE JANEIRO.

ANAIS DO XLII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. RIO DE JANEIRO: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2002. v.ÚNICO. p.452 - 452

Palavras-chave: Refrigerantes, PCA

Áreas do conhecimento : Química,Matemática

Setores de atividade : Nutrição e alimentação

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Outro

15. OLIVEIRA, S. B., OLIVEIRA, A. E., PEREIRA, R. O., RIBEIRO, K. O.
Análise dos Componentes Principais para a Classificação dos Refr. Comercializados no Estado de Goiás In: XLII Congresso Brasileiro de Química, 2002, Rio de Janeiro.

Anais do XLII Congresso Brasileiro de Química. Rio de Janeiro: Resvista da ABQ, 2002. v.aceito.

Palavras-chave: Refrigerantes, Quimiometria

Áreas do conhecimento : Instrumentação Analítica

Setores de atividade : Produtos e processos biotecnológicos vinculados à saúde humana ou dos animais

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: www.abq.org.br

16. OLIVEIRA, S. B., NAVES, A. F.

COMPORTAMENTO DE FILMES DE ELASTÔMEROS NATURAIS SOBRE IRRADIAÇÃO EM MICROONDAS In: XLII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2002, RIO DE JANEIRO.

XLII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. RIO DE JANEIRO: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2002. v.ÚNICO. p.490 - 490

Palavras-chave: Elastômeros, borracha natural

Áreas do conhecimento : Química

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Outro

17. OLIVEIRA, S. B., ALENCAR, K. S., BOTTER JÚNIOR, W.

OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE BN DA TIBORNA E PANI In: XVII Congresso Brasileiro de Química, 2002, Rio de Janeiro.

Anais do XVII Congresso Brasileiro de Química. Rio de Janeiro: Editora da Associação Brasileira de Química, 2002. v.aceito.

Palavras-chave: compósitos, bn, polianilina

Áreas do conhecimento : Instrumentação Analítica

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: www.abq.org.br

18. OLIVEIRA, S. B., ALENCAR, K. S., BOTTER JUNIOR, W.

OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE BN/PPi In: XLII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2002, RIO DE JANEIRO.

XLII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. RIO DE JANEIRO: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2002. v.ÚNICO. p.414 - 414

Palavras-chave: polianilina, bn, compósitos

Áreas do conhecimento : Química

Setores de atividade : Fabricação de resinas e elastômeros

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Outro

19. NAVES, A. F., OLIVEIRA, S. B., RIZZO, J. Â., BOTTER JÚNIOR, W.

Degradação Fotoquímica de Borrachas Naturais (BN) obtidas da Tiborna, Mangabeira e Guatambu In: XL Congresso Brasileiro de Química, 2000, Recife.

Livro de Resumos. Recife: , 2000.

Palavras-chave: Borracha Natura, Elastômeros, fotodegradação, látex, Reologia, Termodegração

Áreas do conhecimento : Química de Materiais

Setores de atividade : Produtos e serviços voltados para a defesa e proteção do meio ambiente, incluindo o desenvolvimento sustentado, Desenvolvimento de novos materiais

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

20. OLIVEIRA, S. B., ALENCAR, K. S., BOTTER JÚNIOR, W., RIZZO, J. Â.

Estudo da degradação térmica e fracionamento dos elastômeros naturais: Himatantus obovatus (Tiborna) e Hancornia speciosa (Mangabeira) In: XXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2000, Poços de Caldas.

Livro de Resumos. , 2000.

Palavras-chave: borracha natural, Elastômeros, látex, Termodegração

Áreas do conhecimento : Química de Materiais

Setores de atividade : Produtos e serviços voltados para a defesa e proteção do meio ambiente, incluindo o desenvolvimento sustentado, Desenvolvimento de novos materiais

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

21. NAVES, A. F., OLIVEIRA, S. B., RIZZO, J. Â., BOTTER JÚNIOR, W.

Estudo da Termo e Fotodegradação dos Elastômeros Naturais: Aspidosperma macrocarpon e Hancornia speciosa In: LII Reunião Anual da SBPC, 2000, Brasília.

Livro de Resumos. Brasília: , 2000.

Palavras-chave: borracha natural, Elastômeros, fotodegradação, látex, Reologia, Termodegração

Áreas do conhecimento : Química de Materiais

Setores de atividade : Produtos e serviços voltados para a defesa e proteção do meio ambiente, incluindo o desenvolvimento sustentado, Desenvolvimento de novos materiais
Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

22. OLIVEIRA, S. B., NAVES, A. F., RIZZO, J. Â., BOTTER JÚNIOR, W.
Reologia de soluções de elastômeros naturais de Tiborna, Quatambu e Mangabeira submetidas a tratamento fotoquímica In: XL Congresso Brasileiro de Química, 2000, Recife.

Livro de Resumos. Recife: , 2000.

Palavras-chave: Borracha Natural, Reologia, fotodegradação, Termodegradação, látex

Áreas do conhecimento : Química de Materiais

Setores de atividade : Produtos e serviços voltados para a defesa e proteção do meio ambiente, incluindo o desenvolvimento sustentado, Desenvolvimento de novos materiais

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos (resumo expandido)

1. OLIVEIRA, S. B.

A apresentação de interações químicas na pré-fomulação minoxidil em cápsulas In: Congresso brasileiro de química, 2007, Natal.

A apresentação de interações químicas na pré-fomulação minoxidil em cápsulas. , 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Home page: [<http://abqj>]

2. OLIVEIRA, S. B.

Atividade catalítica de cobre suportado em polímeros pirolisados no abatimento do fenol em efluente industrial In: Congresso brasileiro de carbono, 2007, Gramado.

Atividade catalítica de cobre suportado em polímeros pirolisados no abatimento do fenol em efluente industrial. , 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Home page: [<http://ufrgs>]

3. OLIVEIRA, S. B.

Desenvolvimento de catalisador suportado em resina de estireno-divinil benzeno para reações de degradação fotocatalítica In: Congresso brasileiro de química, 2007, Natal.

Desenvolvimento de catalisador suportado em resina de estireno-divinil benzeno para reações de degradação fotocatalítica. , 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Home page: [<http://abqj>]

4. OLIVEIRA, S. B.

Desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono sobre o carvão ativado contendo cobre e magnésio In: Congresso brasileiro de catálise, 2007, Porto de Galinhas.

Desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono sobre o carvão ativado contendo cobre e magnésio. , 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Home page: [<http://sbqj>]

5. OLIVEIRA, S. B.

Desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono sobre o carvão ativado contendo cobre e magnésio In: Workshop da RESUDEC, 2007, Salvador.

Desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono sobre o carvão ativado contendo cobre e magnésio. , 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: [<http://resudec>]

6. OLIVEIRA, S. B.

Implantação de um sistema de gerenciamento de resíduos em um laboratório de ete In: Congresso brasileiro de química, 2007, Natal.

Implantação de um sistema de gerenciamento de resíduos em um laboratório de ete. , 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Home page: [<http://abqj>]

7. OLIVEIRA, S. B.

Preparação de catalisadores baseados em óxido de ferro e cobre suportado em carvão ativado esférico In: Congresso brasileiro de carbono, 2007, Gramado.

Preparação de catalisadores baseados em óxido de ferro e cobre suportado em carvão ativado esférico. , 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Home page: [<http://ufrgs>]

8. OLIVEIRA, S. B.

Processo de abate indústria da tartaruga da Amazônia criada em cativeiro In: Congresso brasileiro de química, 2007, Natal.

Processo de abate indústria da tartaruga da Amazônia criada em cativeiro. , 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Home page: [http://abq]

9. OLIVEIRA, S. B.

Síntese de catalisador de vanádio suportado em carvão ativado polimérico para síntese de estireno In: Reunião anual da sociedade brasileira de química, 2007, Águas de Lindóia.

Síntese de catalisador de vanádio suportado em carvão ativado polimérico para síntese de estireno. , 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Home page: [http://sbq]

10. OLIVEIRA, S. B.

Síntese e avaliação de catalisadores de vanádio e magnésio suportados em carvão ativado polimérico para produção de estireno In: Congresso brasileiro de carbono, 2007, Gramado.

Síntese e avaliação de catalisadores de vanádio e magnésio suportados em carvão ativado polimérico para produção de estireno. , 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Home page: [http://ufrgs]

Artigos em jornal de notícias

1. OLIVEIRA, S. B., OLIVEIRA, A. E., RIBEIRO, K. O., PEREIRA, R. O.
A química do refrigerante. Diário da Manhã. Goiânia, p.1 - 1, 2002.

Palavras-chave: Refrigerantes

Áreas do conhecimento : Química

Setores de atividade : Ensaio de materiais e de produtos; análise de qualidade

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

Jornal de Circulação Estadual

Demais produções bibliográficas

1. OLIVEIRA, S. B.

Avaliação de Cobre Suportado em Carvão Ativado Polimérico Esférico na Desidrogenação do Etilbenzeno, 2006. (Simpósio, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Outro; Local: Rio Grande do Sul; Cidade: Gramado; Inst.promotora/financiadora: Fisocat Sbcet

2. COSTA, Orlene Silva da, OLIVEIRA, S. B., CALIARI, Márcio

Reuso de água em indústria de alimentos, 2004. (Outra, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio magnético; Cidade: Recife; Evento: V Encontro Norte-Nordeste de Catálise

Produção Técnica

Processos ou técnicas sem registro ou patente

1. OLIVEIRA, S. B., LIMA, E. C. O., SARTORATTO, P. P. C., AYRES, A. M.

Processo de Obtenção de Espumas Sólidas a Partir de Hidróxido de Alumínio e Ortofosfato, 2002

Palavras-chave: foam, Fosfatos, Espumas sólidas

Áreas do conhecimento : Instrumentação Analítica

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: www.cnpq.br

Demais produções técnicas

1. OLIVEIRA, S. B.

Otimização de Processos Industriais, 2006. (Extensão, Curso de curta duração ministrado)

Referências adicionais : Brasil/Português.

Orientações e Supervisões

Orientações e Supervisões concluídas

Monografias de conclusão de curso de aperfeiçoamento/especialização

1. Aline Alves de Oliveira. **Saneantes e Domissanitários**. 2004. Monografia (Química Industrial) - Universidade Estadual de Goiás

Palavras-chave: Saneantes, Domissanitários

Áreas do conhecimento: Instrumentação Analítica

Setores de atividade: Fabricação de produtos químicos orgânicos

Referências adicionais: Brasil/Português.

2. Fernanda Coelho Ribeiro. **Controle de Qualidade em Indústria de Saneantes e Domissanitários**. 2004. Monografia (Química Industrial) - Universidade Estadual de Goiás

Palavras-chave: Controle de Qualidade, Saneantes, Domissanitários

Áreas do conhecimento: Instrumentação Analítica

Setores de atividade: Fabricação de produtos químicos inorgânicos

Referências adicionais: Brasil/Português.

3. Demilson Ribeiro de Souza. **Controle de Qualidade, Tratamento de Efluentes e Validação de Processos de Fabricação em Indústria de Farmoquímicos**. 2004. Monografia (Química Industrial) - Universidade Estadual de Goiás

Palavras-chave: Farmoquímica, Efluentes, Controle de Qualidade

Áreas do conhecimento: Instrumentação Analítica, Tratamentos e Aproveitamento de Rejeitos

Setores de atividade: Produtos e serviços voltados para a defesa e proteção do meio ambiente, incluindo o desenvolvimento sustentado, Fabricação de produtos farmacêuticos

Referências adicionais: Brasil/Português.

4. Iara Janaína da Fonseca. **Determinação do Melhor Sistema de Purificação de Água para a Indústria de Domissanitários**. 2003. Monografia (Tecnologia em Química Agro Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Palavras-chave: Purificação de Água, Indústria Domissanitárias

Áreas do conhecimento: Instrumentação Analítica

Setores de atividade: Fabricação de produtos químicos orgânicos

Referências adicionais: Brasil/Português.

Trabalhos de conclusão de curso de graduação

1. Cleiderjam Meireles de Oliveira. **Carecterização dos axiliares filtrantes e estabizantes, aplicados ao processo de cervejarias**. 2007. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais: Brasil/Português.

2. Lucas Vilarinho da Silva. **Desenvolvimento de catalisador suportado em resina de estireno divinilbenzeno para reações de degradação fotocatalítica**. 2007. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais: Brasil/Português.

3. Nara Flaviana Ferreira. **Desenvolvimento de um higienizador cotendo óleo de melaleuca e comprovação de ação fungicida do mesmo sobre cândida albicans**. 2007. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais: Brasil/Português.

4. Raquel Gonçalves Oliveira. **Determinação da demanda bioquímica de oxigênio pelo método da semente, para efluentes com alta concentração de matéria orgânica**. 2007. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais: Brasil/Português.

5. Bruno Misofante da Silva Gomide. **Determinação de pesticida organoclorados em água superficiais utilizando a técnica de cromatografia gasosa de captura de elétrons**. 2007. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais: Brasil/Português.

6. Fabíola Diniz Guimarães. **Gereciamento de resíduos químicos produzidos no laboratório de esgoto da estação de tratamento de esgoto de goiânia.** 2007. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

7. Ludimila Alves Silva. **Implementação de sistema de reutilização se água industrial em usina.** 2007. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

8. Deivenson dos Santos. **Planejamento de experimentos para desenvolvimento de novo arame para usinagem de lâ de aço.** 2007. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

9. Joema Rodrigues Cardoso Santos. **Processo de abate industrial da tartaruga da Amazônia.** 2007. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

10. Paula Vanessa Passo Neves. **Seguança em laboratório de química: aplicação e conscientização.** 2007. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

11. Renata Dias Ferreira. **Síntese do Polímero PVAC-PVA Esférico para uso em Técnica de Embolização.** 2007. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

12. Daniela Rodrigues Ribeiro. **Validação de metodologia analítica: dosamento estavudina.** 2007. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

13. Ana Elisa Barreto Matias. **Caracterização de óleos para biodiesel.** 2006. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

14. Gilbrair Alcântara de Oliveira. **Corrosão de aço inox de instrumentos cirúrgicos.** 2006. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

15. Érisson Ferreira Mendonça Filho. **Determinação de metais pesados em carvão ativado comercializado por farmácias de manipulação.** 2006. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

16. Jove Lobo Netto Vila Verde. **Determinção de cafeína, sacrina e benzoato em refrigerantes colas por cromatografia líquida de alta eficiência.** 2006. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

17. Renata Ribeiro Moraes. **Estudo do tratamento e destinação da água em clínicas de hemodiálise.** 2006. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

18. Túlio Silvério de Faria. **Identificaçãoe Dosagem de Zinco Metálico em Óxido de Zinco.** 2006. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

19. Adriana Souza Lopes. **Produção de uma pomada antibacteriana e antifúgica de estratos hidroalcoólicos de Annona muricata (Graviola).** 2006. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

20. Káritas Bicalho de Freitas. **Tratamento de efluentes de indústria textil utilizando reagente de fenton**. 2006. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

21. Mariana da Silva Godinho. **Aplicação de métodos de recebimento de padrões na classificação de soja transgênica e convencional**. 2005. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

22. Gleyce Guimarães de Almeida. **Avaliação da degradação da isolação celulósica de transformadores de potência através do ensaio de grau de polimerização**. 2005. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

23. Alessandra Duarte Ribeiro e Lívio Divino Severino da Silva. **Avaliação de poluição proveniente de lançamento de efluente das indústrias de alimentos e lavanderias**. 2005. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

24. Patrícia Siqueira de Oliveira. **Estudos e otimização do processo de fabricação de biscoitos recheados**. 2005. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

25. Giovanni B. Nunes. **Manutenção preventiva de corrosão em torres de refrigeração por intervenção química**. 2005. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

26. Raphael Diaz Holtz. **Obtenção e caracterização de um material com potencial de aplicação em catálise**. 2005. Curso (Química Industrial) - Universidade Estadual de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

27. Raphael Diaz Holtz. **Obtenção e caracterização de um material de aplicação em catálise**. 2005. Curso (Tecnologia em Química Agroindustrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

28. Henrique Miranda de Oliveira. **Processos corrosivos em sistemas de geração de vapor**. 2005. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

29. Thiago César de Oliveira Silva. **Relação entre Leituras de Medidores de pH para solução aquosa de misturas Homogêneas de Solventes água-etanol-clorofórmio**. 2003. Curso (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Palavras-chave: pH, Misturas Homogêneas

Áreas do conhecimento : Eletroanalítica

Setores de atividade : Fabricação de produtos químicos inorgânicos

Referências adicionais : Brasil/Português.

Iniciação científica

1. Kerylaine Cristina Assis Magalhaes. **Preparação e caracterização de micro e nanopartículas de polímeros biodegradáveis de ácido láctico contendo óxido magnético**. 2007. Iniciação científica (Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

2. Raphael Dias Holtz. **Desenvolvimento de catalisadores à base de resina de troca iônica**. 2005. Iniciação científica (Química Industrial) - Universidade Estadual de Goiás

Áreas do conhecimento : Físico-Química, Cinética Química e Catálise, Química de Materiais

Referências adicionais : Brasil/Português.

3. Fábio Parente e Claudio Eduardo. **Estudo de Aditivos Para Concreto De Alto Desempenho**.

2004. Iniciação científica (Química Industrial) - Universidade Estadual de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

Orientação de outra natureza

1. Projeto Bolsas IEL-SEBRE-CNPq. **Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico para Micro e Pequenas Empresas.** 2004. Orientação de outra natureza - Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

Demais Trabalhos

1. OLIVEIRA, S. B., COSTA, Orlene Silva da, Siqueira, E.Q.

Variabilidade dos Processos de Autodepuração Biológica nas águas do Rio Meia ponte, Goiás, Brasil., 2003.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital

Eventos

Participação em eventos

1. **Universidade Viajando - Gereciamento Integrado dos Resíduos Sólidos do Município de Goiânia**, 2006. (Seminário)

Universidade Viajando - Projeto Gereciamento Integrado dos Resíduos Sólidos do Município de Goiânia.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Outro

2. **XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise**, 2006. (Simpósio)

.

3. **6º Encontro de Catálise**, 2006. (Encontro)

4. **XLVI Congresso Brasileiro de Química**, 2006. (Congresso)

5. **I Semana de Química da Universidade Estadual de Goiás**, 2006. (Seminário)

6. **Mini-curso de Controle de Qualidade Microbiológica em uma Indústria de Bebidas: refrigerantes, sucos, cervejas e água**, 2005. (Oficina)

Controle de Qualidade Microbiológica em uma Indústria de Bebidas: refrigerantes, sucos, cervejas e água.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

7. **III Congresso Brasileiro de Carbono - Carbono 2005**, 2005. (Congresso)

III Congresso Brasileiro de Carbono - Carbono 2005.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

8. **XLV Congresso Brasileiro de Química**, 2005. (Congresso)

XLV Congresso Brasileiro de Química - ABQ.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

9. **Fundamentos e Algumas Aplicações de Análise Térmica**, 2004. (Oficina)

Fundamentos e Algumas Aplicações de Análise Térmica.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

10. **Reforma Catalítica de Nafta de Petróleo**, 2004. (Oficina)

Reforma Catalítica de Nafta de Petróleo.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

11. **XLIV Congresso Brasileiro de Química - CBQ**, 2004. (Congresso)

XLIV Congresso Brasileiro de Química - CBQ.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

12. **XXVI Congresso Latino Americano de Química**, 2004. (Congresso)

XXVI Congresso Latino Americano de Química.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital

13. XIII Semana de Química do Centro Oeste, 2003. (Outra)
O Profissional da Química: Formação e Atuação na Sociedade.

Palavras-chave: Semana Químico

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

Membro da Comissão Organizadora

14. XLIII Congresso Brasileiro de Química, 2003. (Congresso)

XLIII Congresso Brasileiro de Química.

Palavras-chave: efluentes industriais, ETE, tratamento de águas residuárias

Áreas do conhecimento : Operações Características de Processos Bioquímicos, Estudos e Caracterização de Efluentes Industriais

Setores de atividade : Assessoria ou consultoria de arquitetura ou engenharia, Ensaios de materiais e de produtos; análise de qualidade, Produtos e serviços voltados para a defesa e proteção do meio ambiente, incluindo o desenvolvimento sustentado

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

15. XLIII Congresso Brasileiro de Química, 2003. (Oficina)

XLIII Congresso Brasileiro de Química.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

16. XLII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2002. (Congresso)

XLII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA.

Áreas do conhecimento : Química

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

17. I ENCONTRO DE QUÍMICA DA UEG, 2001. (Encontro)

I ENCONTRO DE QUÍMICA DA UEG.

Palavras-chave: Efluentes

Áreas do conhecimento : Química

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Outro

Ministrou Mini-curso de Tratamento de Efluentes Industriais com carga horária de 06 horas

18. I Encontro de Química da UEG, 2001. (Oficina)

Tratamento de Efluentes Industriais.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

19. XI SEMANA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFG, 2001. (Encontro)

XI SEMANA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFG.

Palavras-chave: Efluentes

Áreas do conhecimento : Química

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Outro

Ministrou curso de Tratamento de Efluentes Industriais com carga horária de 08 horas.

20. XLI CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2001. (Congresso)

XLI CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA.

Áreas do conhecimento : Química

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

21. XL Congresso Brasileiro de Química, 2000. (Congresso)

XL Congresso Brasileiro de Química.

Áreas do conhecimento : Química de Materiais

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais

Referências adicionais : Brasil/Português.

22. 23º Reunião Anual da SBQ, 2000. (Congresso)

23º Reunião Anual da SBQ.

Áreas do conhecimento : Química de Materiais

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais

Referências adicionais : Brasil/Português.

23. 52º Reunião Anual da SBPC, 2000. (Congresso)

52º Reunião Anual da SBPC.

Áreas do conhecimento : Química de Materiais

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais

Referências adicionais : Brasil/Português.

24. III Semana da Física, 1999. (Seminário)

III Semana da Física.

Áreas do conhecimento : Química de Materiais

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais

Referências adicionais : Brasil/Português.

25. Sistema de Tratamento de Esgotos Sanitários em Brasília, 1999. (Outra)

Sistema de Tratamento de Esgotos Sanitários em Brasília.

Referências adicionais : Brasil/Português.

26. XXXIX Congresso Brasileiro de Química, 1999. (Congresso)

XXXIX Congresso Brasileiro de Química - Química Para o Desenvolvimento Sustentado.

Áreas do conhecimento : Química de Materiais

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais

Referências adicionais : Brasil/Português.

27. 1º Encontro de Catálise do Nordeste, 1996. (Congresso)

1º Encontro de Catálise do Nordeste.

Áreas do conhecimento : Química de Materiais

Setores de atividade : Fabricação de produtos químicos

Referências adicionais : Brasil/Português.

28. Encontro Nacional de Química Analítica, 1989. (Encontro)

5º Encontro Nacional de Química Analítica.

Áreas do conhecimento : Instrumentação Analítica

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais

Referências adicionais : Brasil/Português.

29. XV Semana de Farmácia da UFBA, 1988. (Seminário)

XV Semana de Farmácia da UFBA.

Áreas do conhecimento : Instrumentação Analítica

Setores de atividade : Saúde humana

Referências adicionais : Brasil/Português.

30. III Encontro de Química do Nordeste, 1987. (Encontro)

III Encontro de Química do Nordeste.

Áreas do conhecimento : Instrumentação Analítica

Setores de atividade : Fabricação de coque, refino de petróleo, elaboração de combustíveis nucleares e produção de álcool

Referências adicionais : Brasil/Português.

31. III Seminário de Química, 1985. (Seminário)

III Seminário de Química.

Áreas do conhecimento : Instrumentação Analítica

Referências adicionais : Brasil/Português.

32. III Seminário de Prevenção de Acidentes do Trabalho, 1984. (Seminário)

III Seminário de Prevenção de Acidentes do Trabalho.

Áreas do conhecimento : Instrumentação Analítica

Setores de atividade : Saúde humana

Referências adicionais : Brasil/Português.

Organização de evento

1. OLIVEIRA, S. B.

Seminário Internacional Universidade Viajando, 2006. (Outro, Organização de evento)

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Outro

Bancas

Participação em banca de trabalhos de conclusão

Graduação

1. OLIVEIRA, S. B.

Participação em banca de João Batista Gomes de Carvalho. **Análise das propriedades físicas em espumas poliuretano tendo sulfato de cálcio com carga inorgânica, 2007**

Referências adicionais : Brasil/Português. Home page: CEFET

2. OLIVEIRA, S. B.

Participação em banca de Gustavo Cordilio. **Avaliação das perdas do processamento de milho verde enlatado em coserva da indústria Coniexpress, 2007**

Referências adicionais : Brasil/Português. Home page: UCG

3. OLIVEIRA, S. B.
Participação em banca de CARLOS ALBERTO LIMA. **UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS ALIMENTARES NA CONSERVAÇÃO DE PROCESSAMENTO DE ALIMENTOS**, 2007
(Tecnologia em Química Agroindustrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás
Referências adicionais : Brasil/Português.
4. KLEIN, K. V., OLIVEIRA, S. B., SOARES, L. M.
Participação em banca de Carlos Alberto Lima. **Utilização de Aditivos Alimentares na Conservação de processamento de Alimentos**, 2007
(Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás
Palavras-chave: Aditivos Alimentares
Áreas do conhecimento : Química Orgânica
Referências adicionais : Brasil/Português.
5. OLIVEIRA, S. B.
Participação em banca de Íris Medeiros Júnior. **Destinação do Soro de Leite em Indústrias de Laticínios na Região Metropolitana de Goiânia**, 2006
(Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás
Referências adicionais : Brasil/Português.
6. MUNIZ, J. A. C., OLIVEIRA, S. B.
Participação em banca de Leonardo Pereira Marra e Ezequiel Lisboa. **Proposta (projeto) de educação ambiental voltado para empreendimentos industriais**, 2006
(Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás
Referências adicionais : Brasil/Português.
7. OLIVEIRA, S. B., Meira, J.C.R.
Participação em banca de Thalita Tormin Almeida. **Tratamento de Águas de Cadeiras**, 2006
(Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás
Referências adicionais : Brasil/Português.
8. OLIVEIRA, S. B., OLIVEIRA, A. E., FIGUEREDO, L. S.
Participação em banca de Mariana da Silva Godinho. **Aplicação de Metodos de reconhecimento de Padrões na Classificação de Soja Transgênica e Convencional**, 2005
(Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás
Referências adicionais : Brasil/Português.
9. OLIVEIRA, S. B., VASCONCELOS, J. P.
Participação em banca de Alessandra Duarte Ribeiro e Livio Divino Severino da Silva. **Avaliação da Poluição Proveniente de Lançamentos de Efluente das Industrias de Alimentos e Lavanderias**, 2005
(Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás
Referências adicionais : Brasil/Português.
10. OLIVEIRA, S. B., SANTANA, C. E., VITORETTE, J. M. B.
Participação em banca de Gracielly Rodrigues Corrêa. **Avaliação Química e Biológica da Espécie Nativa do Cerrado/GO-Apinagia divaricada**, 2005
(Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás
Referências adicionais : Brasil/Português.
11. OLIVEIRA, S. B., Brandão, R.F.
Participação em banca de Patricia Siqueira de Oliveira. **Estudos e Otimização do Processo de Fabricação de Biscoitos Recheados**, 2005
(Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás
Referências adicionais : Brasil/Português.
12. OLIVEIRA, S. B., Brandão, R.F.
Participação em banca de Henrique Miranda de Oliveira. **Processos Corrosivos em Sistemas de Gerção de Vapor**, 2005
(Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás
Referências adicionais : Brasil/Português.
13. OLIVEIRA, S. B., Meira, J.C.R., RUGGIERO, M. A.
Participação em banca de Laura Cristina Rezende das Neves. **Estudo da Presença de**

Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares no Córregi Mingau, 2004

(Tecnologia em Química Agroindustrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Palavras-chave: Hidrocarbonetos

Áreas do conhecimento: Química

Setores de atividade: Captação, tratamento e distribuição de água, limpeza urbana, esgoto e atividades conexas

Referências adicionais: Brasil/Português.

14. OLIVEIRA, S. B., RUGGIERO, M. A., TAVARES, M. G. O.

Participação em banca de Lorena Costa Carvalho. **Estudo de Viscosidade e de Estabilidade de Loção, 2004**

(Tecnologia em Química Agroindustrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais: Brasil/Português.

15. PEREZ, Caridad Noda, OLIVEIRA, S. B., MENEZES, Antonio Carlos Severo

Participação em banca de Eder Magno de Oliveira. **Gerenciamento de Produção, 2004**

(Química Industrial) Universidade Estadual de Goiás

Palavras-chave: Produção, Gerenciamento

Áreas do conhecimento: Processos Inorgânicos

Setores de atividade: Fabricação de celulose, papel e produtos de papel

Referências adicionais: Brasil/Português.

16. COSTA, Orlene Silva da, OLIVEIRA, S. B., CALIARI, Márcio

Participação em banca de Izabella Caldeira Landim. **Gerenciamento de Resíduos Líquidos e Sólidos da Indústria Farmacêutica - Laboratório Teuto Brasileira, 2004**

(Química Industrial) Universidade Estadual de Goiás

Palavras-chave: Resíduos, Farmacêutica, Gerenciamento

Áreas do conhecimento: Tratamentos e Aproveitamento de Rejeitos

Setores de atividade: Produtos e serviços voltados para a defesa e proteção do meio ambiente, incluindo o desenvolvimento sustentável

Referências adicionais: Brasil/Português.

17. ASCHIERI, Diego Palmiro Ramiro, OLIVEIRA, S. B., SILVA, Valmir Jacinto da

Participação em banca de Taciano Perez Ferreira. **Gerenciamento Industrial em Indústria de Papel, 2004**

(Química Industrial) Universidade Estadual de Goiás

Palavras-chave: Indústria de Papel

Áreas do conhecimento: Processos Orgânicos

Setores de atividade: Fabricação de celulose, papel e produtos de papel

Referências adicionais: Brasil/Português.

18. OLIVEIRA, S. B., ZANG, W. A. F.

Participação em banca de Evilázaro Menezes de Oliveira. **Manutenção Preventiva de Transformadores de Potência através de Cromatografia Gasosa, 2004**

(Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais: Brasil/Português.

19. OLIVEIRA, S. B., Meira, J.C.R.

Participação em banca de Larissa Cleres Moreira. **Osmose Reversa como Sistema de Purificação a água para Fabricação de soluções Parentais, 2004**

(Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais: Brasil/Português.

20. CAMPOS, Luiza Cintra, CARVALHO, Eraldo Henriquez de, OLIVEIRA, S. B.

Participação em banca de Misael Condim. **Otimização do Sistema de Tratamento de Efluentes de uma Indústria de Queijos do Estado de Goiás, 2004**

(Especialização Em Disposição de Resíduos Líquidos) Universidade Federal de Goiás

Palavras-chave: Efluentes, Indústria de Queijos

Áreas do conhecimento: Tratamentos e Aproveitamento de Rejeitos

Setores de atividade: Produtos e serviços voltados para a defesa e proteção do meio ambiente, incluindo o desenvolvimento sustentável

Referências adicionais: Brasil/Português.

21. SILVA, Valmir Jacinto da, COSTA, Orlene Silva da, OLIVEIRA, S. B.

Participação em banca de Alex Camilo Manzi. **Parâmetros Físico-Químico como Meio de Monitorar Água de Rios e Efluentes, 2004**

(Química Industrial) Universidade Estadual de Goiás

Palavras-chave: Efluentes, Monitoramento de Rios

Áreas do conhecimento : *Tratamentos e Aproveitamento de Rejeitos*

Setores de atividade : *Produtos e serviços voltados para a defesa e proteção do meio ambiente, incluindo o desenvolvimento sustentado*

Referências adicionais : *Brasil/Português.*

22. ASCHERI, Diego Palmiro Ramirez, OLIVEIRA, S. B., ROSA, Eliane Vieira
Participação em banca de Rodrigo Carvalho de Oliveira. **Processos de Produção de Bebidas Carbonatadas**, 2004

(Química Industrial) Universidade Estadual de Goiás

Palavras-chave: Refrigerantes, Processos de Produção

Áreas do conhecimento : Alimentos

Setores de atividade : Fabricação de outros produtos químicos

Referências adicionais : Brasil/Português.

23. OLIVEIRA, S. B.

Participação em banca de Vanessa Paula de Souza. **Processos, Operções Unitárias e Controle de Qualidade na Produção de Comprimidos de Diclofenato de Sódio**, 2004

(Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

24. OLIVEIRA, S. B., Brandão, R.F., Meira, J.C.R.

Participação em banca de Alexandre Gabriel Alves Rezende. **Resíduos Sólidos Gerados por Indústrias Farmacêuticas: Levantamento Qualitativo, Quantitativo e Classificação.**, 2004

(Tecnologia em Química Agroindustrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

25. OLIVEIRA, S. B., Brandão, R.F., Meira, J.C.R.

Participação em banca de Alexandre Gabriel Alves Resende. **Resíduos Sólidos Gerados por Indústrias Farmacêuticas: Levantamento Qualitativo, Quntitativo e Classificação**, 2004

(Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

26. OLIVEIRA, S. B., MENEZES, Antonio Carlos Severo, SILVA, Valmir Jcinto da

Participação em banca de Aline Alves de Oliveira. **Saneantes e Domissanitários**, 2004

(Química Industrial) Universidade Estadual de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

27. OLIVEIRA, S. B., MENEZES, Antonio Carlos Severo

Participação em banca de Fernanda Coelho Ribeiro. **Controle de Qualidade em Indústria de Saneantes e Domissanitários**, 2003

(Química Industrial) Universidade Estadual de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

28. OLIVEIRA, S. B., SILVA, Valmir Jcinto da, GETZ, C. M.

Participação em banca de Demilson Ribeiro de Souza. **Controle de Qualidade, Tratamentos de Efluentes e Validação de Processos de Fabricação em Indústria de Farmoquímicos**, 2003

(Química Industrial) Universidade Estadual de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

29. OLIVEIRA, S. B., SANTOS, João Guilherme Moura, MENEZES, Antonio Carlos Severo

Participação em banca de Iara Janaína da Fonseca. **Determinação do melhor Sistema de Purificação da Água para Industria de Domissanitários**, 2003

(Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

30. OLIVEIRA, S. B., ASCHERI, Diego Palmiro Ramirez, SILVA, Valmir Jacinto da

Participação em banca de Taciano Peres Ferreira. **Gereciamento Industrial em Industria de papel**, 2003

(Química Industrial) Universidade Estadual de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

31. OLIVEIRA, S. B., COSTA, Orlene Silva da, CALIARI, Márcio

Participação em banca de Izabella Caldeira Landim. **Gerenciamento de resíduos líquidos e sólidos da indústria farmaceutica**, 2003

(Química Industrial) Universidade Estadual de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

32. OLIVEIRA, S. B., ROSA, Eliane Vieira, ASCHERI, Diego Palmiro Ramirez
Participação em banca de Rodrigo Carvalho de Oliveira. **Processos de Produção de Bebidas Carbonatadas**, 2003

(Química Industrial) Universidade Estadual de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

33. OLIVEIRA, S. B., SANTOS, João Guilherme Moura
Participação em banca de Thiago César de Oliveira Silva. **Relação entre Leituras em medidores de Ph para Solução Aquosa e Misturas Homogêneas de Solventes Água-Etanol-Clorofórmio**, 2003

(Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Referências adicionais : Brasil/Português.

34. PELEGRINE, Ronaldo Texeira, OLIVEIRA, S. B., SANTOS, João Guilherme Moura
Participação em banca de Paulo de Tarso Ferreira Salles. **Tratamento Eletroquímico de Efluente Têxtil**, 2003

(Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Palavras-chave: Têxtil, Efluente

Áreas do conhecimento : Tratamentos e Aproveitamento de Rejeitos

Setores de atividade : Produtos e serviços voltados para a defesa e proteção do meio ambiente, incluindo o desenvolvimento sustentado

Referências adicionais : Brasil/Português.

35. OLIVEIRA, S. B., PIRES, Jadson de Araújo, PELEGRINE, Ronaldo Texeira
Participação em banca de Núbia Natália de Brito. **Tratamento Fotocatalítico de Efluente Têxtil**, 2003

(Curso Tecnológico de Química Agro-Industrial) Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás

Palavras-chave: Têxtil, Fotocatalítico, Efluente

Áreas do conhecimento : Tratamentos e Aproveitamento de Rejeitos

Setores de atividade : Produtos e serviços voltados para a defesa e proteção do meio ambiente, incluindo o desenvolvimento sustentado

Referências adicionais : Brasil/Português.

Totais de produção

Produção bibliográfica

Artigos completos publicado em	
periódico.....	3
Jornais de	
Notícias.....	1
Comunicações em anais de congressos e periódicos (proceedings e	
suplementos).....	44
Apresentações de Trabalhos	
(Simpósio).....	1
Apresentações de Trabalhos	
(Outra).....	1

Produção técnica

Processos ou técnicas	
(outra).....	1
Curso de curta duração ministrado	
(extensão).....	1

Orientações

Orientação concluída (monografia de conclusão de curso de	
aperfeiçoamento/especialização).	1
Orientação concluída (monografia de conclusão de curso de	
aperfeiçoamento/especialização).	3
Orientação concluída (trabalho de conclusão de curso de	
graduação).....	28
Orientação concluída (trabalho de conclusão de curso de	
graduação).....	1
Orientação concluída (iniciação	
científica).....	3
Orientação concluída (orientação de outra	
natureza).....	1

Eventos

Participações em eventos (congresso).....	13
Participações em eventos (seminário).....	6
Participações em eventos (simpósio).....	1
Participações em eventos (oficina).....	5
Participações em eventos (encontro).....	5
Participações em eventos (outra).....	2
Organização de evento (outro).....	1
Participação em banca de trabalhos de conclusão (graduação).....	35

Demais trabalhos relevantes

Demais trabalhos relevantes.....	1
-------------------------------------	---