



**Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química**



## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Catalisadores de paládio suportado em  
carvão ativado para produção de  
biocombustíveis**

**Jandilson Soares Fernandes**

**João Pessoa – PB  
Novembro/2011**



**Universidade Federal da Paraíba**  
**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**  
**Departamento de Química**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**



## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Catalisadores de paládio suportado em  
carvão ativado para produção de  
biocombustíveis**

**Jandilson Soares Fernandes\***

Dissertação apresentada em  
cumprimento às exigências para  
obtenção do título de Mestre em  
Química, área de concentração Química  
Inorgânica.

**Orientadores: Prof. Dr. Ary da Silva Maia**  
**Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza**

\* Bolsista: CAPES

**João Pessoa – PB**  
**Novembro/2011**

F363c Fernandes, Jandilson Soares.

Catalisadores de paládio suportado em carvão ativado para produção de biocombustíveis / Jandilson Soares Fernandes.-- João Pessoa, 2011.

105f. : il.

Orientadores: Ary da Silva Maia, Antônio Gouveia de Souza  
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

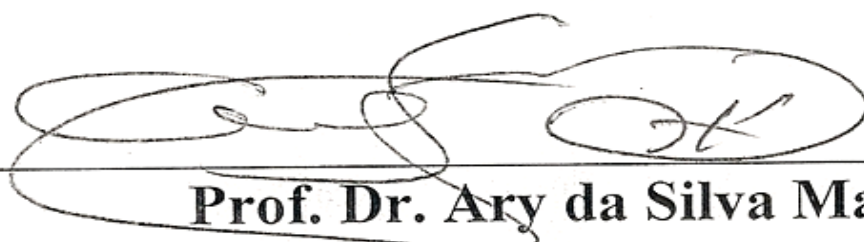
1. Química Inorgânica. 2. Catalisador Pd/C. 3. Biodiesel parafínico. 4. Ácidos graxos – descarboxilação. 5. Carvão ativado.

UFPB/BC

CDU: 546(043)

# Catalisadores de Paládio Suportado em Carvão Ativado para Produção de Biocombustíveis.

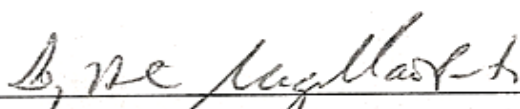
Aprovada pela banca examinadora:



**Prof. Dr. Ary da Silva Maia**  
Orientador/Presidente



**Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza**  
2º. Orientador



**Prof. Dr. Luiz Antonio Magalhães Pontes**  
Examinador



**Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos**  
Examinadora

“Por mais longa que seja a caminhada o mais importante é dar o primeiro passo”

(Vinícius de Moraes)

## Agradecimentos

Á Deus, pela dádiva da vida;

Á minha família, pelo carinho, apoio e incentivo depositados em mim durante toda essa caminhada, para o meu crescimento pessoal e profissional;

Ao meu Orientador Prof. Dr. Ary da Silva Maia, pela inestimável orientação, incentivo, amizade e confiança para o desenvolvimento deste trabalho;

Aos amigos do LACOM: Ana Flávia, Arnarya, Augusto, Anderson, Clediana, Cristiano, Dimitri, Flaviana, Guilherme, Herbet, Jeferson Maul, João Jarllys, Kleber, Marco Aurélio, Mércia, Patrisia, Suelânio, Rosa, pela convivência e companheirismo;

Ao amigo Roberto Josué pelo incentivo, e apoio dado durante esses anos;

Aos meus amigos (as) Dianeide, Nailda, Joelma, Narinha, José Neto e Rafael pelo carinho, companheirismo e amizade;

Ao secretário da coordenação de pós-graduação em química, Marcos Pequeno pela amizade;

A Martin Schmal e Leila Maria Merat pelas análises de quimissorção de H<sub>2</sub> no NUCAT/COPPE/UFRJ.

Ao Prof. Dr. Jackson pela realização da Fluorescência de Raios-X e medidas do diâmetro de partícula do metal;

Ao prof. Dr. Elson Longo, Dr. Marcelo Orlandi e Graziela Casali pelas análises do FEG no CMDMC/LIEC/UFSCar;

A Dr<sup>a</sup>. Luciana e Vagner pelas informações compartilhadas na produção do carvão ativado;

Ao prof. Dr. Emerson Jaguaribe pelo apoio na produção do carvão ativado;

Ao Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza pelo apoio e colaboração;

Aos Professores que participaram da pré-banca e banca examinadoras;

E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a conclusão desta dissertação;

A CAPES pela bolsa de estudo concedida.

## Resumo

**Título:** Catalisadores de paládio suportado em carvão ativado para produção de biocombustíveis.

**Autor:** Jandilson Soares Fernandes

**Orientadores:** Prof. Dr. Ary da Silva Maia

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

A proposta deste trabalho é estudar a preparação e caracterização do catalisador Pd/C para a descarboxilação do ácido esteárico, a fim de obter biodiesel parafínico. Os precursores utilizados na preparação dos carvões foram o endocarpo do coco da baía e a bainha da palmeira de manila. Estes carvões foram ativados quimicamente e por microondas com solução de  $\text{HNO}_3$ . A estrutura porosa de cada carvão foi determinada por adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K. Os dados das isotermas foram tratados pelas metodologias de BET, Langmuir,  $t$ -plot e BJH. Sua caracterização permitiu concluir que a ativação por microondas induziu uma diminuição da estrutura microporosa dos catalisadores. Foram determinados os valores de PCZ e teor de cinzas. Na identificação e quantificação dos grupos químicos da superfície dos carvões utilizou-se o método de Boehm e espectroscopia de infravermelho, que evidenciaram a formação de grupos carboxílicos para todas as amostras ativadas. Os carvões originados do endocarpo do coco ativados quimicamente e por microondas (CAE AC e CAE MW) apresentaram  $S_{\text{MIC}}$  mais elevadas do que os carvões provenientes da bainha da palmeira (CAB AC e CAB MW). Os carvões CAB são mais mesoporosos, enquanto os CAE possuem estrutura microporosa mais relevante. Todos os carvões ativados apresentaram PCZ ácido. A ativação do CAE por microondas favoreceu o aumento da estrutura mesoporosa, com significativa diminuição da microporosa. Os catalisadores Pd/C foram preparados por impregnação seca e por redução por álcool. A caracterização destes catalisadores foi feita através do FE-SEM, quimissorção de  $\text{H}_2$ , adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K e FTIR. A deposição da fase metálica favoreceu uma diminuição da área superficial total. Os catalisadores sintetizados por impregnação seca apresentaram maiores áreas de microporos. O FE-SEM mostrou que nos catalisadores preparados por redução por álcool a deposição do metal ocorreu preferencialmente na superfície, enquanto nos preparados por impregnação seca, possivelmente ocorreu dentro dos poros. Os catalisadores Pd/C utilizados na reação de descarboxilação catalítica do ácido esteárico a 350 °C, em atmosfera de  $\text{H}_2$  apresentaram elevada atividade catalítica e seletividade para o heptadecano. Os catalisadores derivados do carvão CAE mostraram seletividade superior em relação à formação do produto desejado, o heptadecano. Foi observada uma tendência de conversões maiores para os catalisadores sintetizados por impregnação seca. Alguns catalisadores apresentaram desativação após três horas de reação.

**Palavras Chaves:** Catalisador Pd/C, biodiesel parafínico, descarboxilação de ácidos graxos, carvão ativado.

## Abstract

**Title:** Palladium catalysts supported on activated carbon for the production of biofuels.

**Author:** Jandilson Soares Fernandes  
**Advisers:** Prof. Dr. Ary da Silva Maia  
Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

The aim of this study is the preparation and characterization of the Pd/C catalyst for the stearic acid decarboxylation in order to obtain paraffinic biodiesel. The precursors used in the coal preparation were the coconut endocarp and the Manila palm sheath. These coals were chemically activated and by microwave hydrothermal treatment with HNO<sub>3</sub> solution. Its characterization showed that the microwave activation induced a decrease in catalysts microporous structure. The porous structure of each coal was determined by N<sub>2</sub> adsorption at 77 K. The isotherm data were by BET, Langmuir, *t*-plot and BJH methods. The ZCP values and the ash content were determined. The identification and quantification of chemical groups on the activated coals surface used the Boehm method and infrared spectroscopy, which showed formation of carboxylic groups for all samples. The coals originated from the coconut endocarp (CAE AC and CAE MW), activated by both methods, had higher S<sub>MIC</sub> than the coals from the palm sheath (CAB and CAB AC MW). The CAB coals are more mesoporous, while the CAE coals have a more relevant microporous structure. The Pd/C catalysts were prepared by dry impregnation and by alcohol reduction. The catalysts characterization was performed using the SEM-FE, H<sub>2</sub> chemisorption, N<sub>2</sub> adsorption/desorption of at 77 K and FTIR. The metallic phase deposition favored a decrease in total surface area. The catalysts synthesized by dry impregnation showed larger micropore areas. The SEM-FE showed that in the catalysts prepared by alcohol reduction the metal deposition occurred preferentially at the surface, where as it in the catalysts prepared by dry impregnation, probably occurred within the pores. The Pd/C catalysts used in the catalytic decarboxylation reaction of stearic acid, at 350°C in H<sub>2</sub> atmosphere showed conversions and high selectivity for heptadecane. The catalysts derived from coal CAE showed higher selectivity in relation to the formation of the desired product, the heptadecane. We observed a trend of higher conversions for the catalysts synthesized by dry impregnation. Some catalysts showed deactivation after three hours of reaction.

**Keywords:** Pd/C catalyst, paraffinic biodiesel, fatty acid decarboxylation, activated carbon.



## SUMÁRIO

|          |   |    |
|----------|---|----|
| 1.       | INTRODUÇÃO  | 2  |
| 2.       | OBJETIVOS   | 7  |
| 2.1.     | Objetivo Geral  | 7  |
| 2.2.     | Objetivos Específicos   | 7  |
| 3.       | FUNDAMENTOS TEÓRICOS  | 9  |
| 3.1.     | Suportes Catalíticos  | 9  |
| 3.1.1.   | Carvão Ativado de Origem Vegetal                                  | 10 |
| 3.1.1.1. | Método de Ativação do Carvão                                      | 14 |
| 3.1.1.2. | Ativação Física   | 15 |
| 3.1.1.3. | Ativação Química  | 15 |
| 3.1.1.4. | Ponto de Carga Zero (PCZ)   | 16 |
| 3.1.1.5. | Ativação Hidrotermal Assistido por Microondas                     | 17 |
| 3.1.1.6. | Grupos Oxigenados Superficiais no Carvão Ativado                  | 19 |
| 3.1.1.7. | Espectroscopia na Região do Infravermelho                         | 21 |
| 3.1.1.8. | Cinzas  | 24 |
| 3.2.     | Métodos de Caracterizações dos Catalisadores                      | 25 |
| 3.2.1.   | Caracterização Textural   | 25 |
| 3.2.2.1. | Catalisador de Paládio Suportado em Carvão Ativado (Pd/C)         | 27 |
| 3.2.2.2. | Caracterização dos Catalisadores                                  | 30 |
| 3.2.2.3. | Caracterização Textural   | 30 |
| 3.2.2.4. | Microscopio Eletrônico (MEV) com Fonte de Emissão de Campo        | 31 |
| 3.2.2.5. | Determinação da Área Metálica por Quimissorção de H <sub>2</sub>  | 31 |
| 3.3.     | Reação de Desoxigenação de Ácido Graxo para Obtenção de Biodiesel | 32 |
| 4.       | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL   | 36 |
| 4.1.     | Reagentes e Matérias Primas                                       | 36 |
| 4.2.     | Produção dos Carvões Ativados                                     | 37 |
| 4.2.1.   | Processo de Carbonização  | 37 |
| 4.2.2.1. | Ativação Química  | 39 |

|  |    |
|--|----|
| 4.2.2.2. Ativação Hidrotermal  | 39 |
| 4.2.2.3. Técnicas de Caracterização dos Carvões Ativados   | 41 |
| 4.2.2.4. Caracterização da Superfície dos Carvões Ativados   | 41 |
| 4.2.2.5. Ponto de Carga Zero (PCZ)   | 43 |
| 4.2.2.6. Determinação dos Grupos Ácidos e Básicos da Superfície dos Carvões por Titulação de Boehm | 44 |
| 4.2.2.7. Determinação dos Grupos Ácidos pelo Método de Boehm                                       | 44 |
| 4.2.2.8. Determinação dos grupos básicos pelo método de Boehm                                      | 45 |
| 4.2.2.9. Espectroscopia na Região do Infravermelho   | 45 |
| 4.2.2.10. Fluorescência de Raios-X (FRX)   | 46 |
| 4.2.2.11. Cinzas   | 46 |
| 4.3. Métodos de Preparação dos Catalisadores   | 46 |
| 4.3.1. Técnicas de Caracterização dos Catalisadores  | 48 |
| 4.3.3.1. Caracterização Textural   | 48 |
| 4.3.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho   | 48 |
| 4.3.3.3. Determinação de Área Metálica por Quimissorção de H <sub>2</sub>                          | 48 |
| 4.3.3.4. Microscópio Eletrônico (MEV) com Fonte de Emissão de Campo                                | 49 |
| 4.4. Ativação Catalítica   | 49 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO  | 53 |
| 5.1. Caracterização do Suporte Catalítico  | 53 |
| 5.1.1. Cinzas  | 53 |
| 5.1.2. Caracterização Textural   | 54 |
| 5.1.3. Ponto de Carga Zero (PCZ)   | 59 |
| 5.1.4. Grupos Oxigenados Superficiais no Carvão Ativado  | 60 |
| 5.1.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho do CA   | 61 |
| 5.1.6. Fluorescência de Raios-X  | 64 |
| 5.2. Caracterização dos Catalisadores  | 65 |
| 5.2.1. Caracterização Textural   | 65 |
| 5.2.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho dos Catalisadores                                 | 67 |
| 5.2.3. Quimissorção de H <sub>2</sub>  | 69 |
| 5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão Eletrostática (FE-SEM)             | 71 |

|  |     |
|--|-----|
| 5.3. Avaliação Catalítica dos Catalisadores Pd/C | 78  |
| 6. Conclusões                                    | 86  |
| 7. Referências Bibliográficas                    | 89  |
| 8. Anexos  | 104 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.1. Representação Esquemática da Estrutura do Carvão Ativado   | 13 |
| Figura 3.2. Grupos de Superfície de Caráter Ácido: (I) carboxílico; (II) fenólico; (III) quinona; (IV) lactona normal; (V) lactona tipo fluorescência; (VI) anidrido originado de grupos carboxílicos vizinhos. Grupos de Superfície de Caráter Básico: (VII) cromeno; (VIII) pirona                   | 20 |
| Figura 3.3. Espectro do Carvão Ativado com $ZnCl_2$  | 23 |
| Figura 3.4. Espectro dos Carvões Ativados com $HNO_3$  | 24 |
| Figura 3.5. Isotermas pela Classificação de BET  | 26 |
| Figura 3.6. Esquema Simplificado da Reação de Desoxigenação do Estereato de Etila para Produção de Diesel  | 33 |
| Figura 4.1. Fluxograma com a Representação Esquemática da Produção do Carvão Ativado.  | 37 |
| Figura 4.2. Forno elétrico rotativo, caldeira e dewar de nitrogênio  | 38 |
| Figura 4.3. Microondas Hidrotermal Adaptado a partir de um Microondas doméstico e seu Reator   | 40 |
| Figura 4.4. Peças Utilizadas no Sistema Hidrotermal em Microondas. (1) reator de teflon, (2) copo de teflon, (3) tampa de aço inox, (4) protetor inferior de aço inox, (5) adaptador para o termopar, (6) vedador de teflon, (7) parafusos de encaixe, (8) e (9) manômetro e (10) válvula de segurança | 40 |
| Figura 4.5. Equipamento de Medida Automática de Área Superficial Marca Bel Japan, Modelo BELSORP mini II.  | 43 |
| Figura 5.1. Isotermas de Adsorção/Dessorção de $N_2$ a 77K.  | 54 |
| Figura 5.2. Distribuição do Tamanho dos Poros na Região Mesoporosa para as Amostras Derivadas da Bainha da Palmeira de Manila (CAB).   | 58 |
| Figura 5.3. Distribuição do Tamanho dos Poros na Região Mesoporosa para as Amostras Derivadas do Endocarpo do Coco da Baía (CAE).  | 58 |
| Figura 5.4. Gráfico do PCZ para as Amostras Derivadas da Bainha da Palmeira de Manila (a) e do Endocarpo do Coco da Baía (b).  | 59 |
| Figura 5.5. Espectros FTIR das Amostras Derivadas da Bainha da Palmeira de Manila para Avaliação do Efeito da Ativação no Suporte.   | 62 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 5.6. Espectros FTIR das Amostras Derivadas do Endocarpo do Coco da Baía para Avaliação do Efeito da Ativação no Suporte.   | 63 |
| Figura 5.7. Representação esquemática dos estiramentos do grupo carboxilato na superfície de carvões ativos.  |    |
| Figura 5.8. Espectros FTIR para Avaliação dos Métodos de Preparação e Comparação entre os Catalisadores (a) sintetizados por impregnação seca e suportes do CAB, (b) sintetizados por redução por álcool e suportes do CAB, (c) sintetizados por impregnação seca e suportes do CAE, (d) sintetizados por redução por álcool e suportes do CAE. | 68 |
| Figura 5.9. Representação esquemática do mecanismo da síntese de paládio metálico no processo preparação de catalisadores por redução por álcool.   | 70 |
| Figura 5.10. Micrografias Eletrônicas de Varredura MEV-FEG dos Catalisadores SACDI (a) e SACAR (b).   | 73 |
| Figura 5.11. Micrografias Eletrônicas de Varredura MEV-FEG dos Catalisadores SMWDI (a) e SMWAR (b).   | 73 |
| Figura 5.12. Micrografias Eletrônicas de Varredura MEV-FEG dos Catalisadores EACDI (a) e EACAR (b).   | 74 |
| Figura 5.13. Micrografias Eletrônicas de Varredura MEV-FEG dos Catalisadores EMWDI (a) e EMWAR (b).   | 74 |
| Figura 5.14. (a) Micrografia FEG do SACDI, (b) Micrografia BSE do SACDI, (c) Histograma da Distribuição do Diâmetro de Partícula do SACDI pelo BSE.   | 75 |
| Figura 5.15. (a) Micrografia FEG do SACAR, (b) Micrografia BSE do SACAR, (c) Histograma da distribuição do diâmetro de partícula do SACAR pelo BSE.   | 75 |
| Figura 5.16. (a) Micrografia FEG do SMWDI, (b) Micrografia BSE do SMWDI, (c) Histograma da distribuição do diâmetro de partícula do SMWDI pelo BSE.   | 75 |
| Figura 5.17. (a) Micrografia FEG do SMWAR, (b) Micrografia BSE do SMWAR, (c) Histograma da distribuição do diâmetro de partícula do SMWAR pelo BSE.   | 76 |
| Figura 5.18. (a) Micrografia FEG do EACDI, (b) Micrografia BSE do EACDI, (c) Histograma da distribuição do diâmetro de partícula do EACDI pelo FEG.   | 76 |
| Figura 5.19. (a) Micrografia FEG do EACAR, (b) Micrografia BSE do EACAR, (c) Histograma da distribuição do diâmetro de partícula do EACAR pelo BSE.   | 76 |
| Figura 5.20. (a) Micrografia FEG do EMWDI, (b) Micrografia BSE do EMWDI,  | 77 |

|  |    |
|--|----|
| (c) Histograma da distribuição do diâmetro de partícula do EMWDI pelo BSE. |    |
| Figura 5.21. (a) Micrografia FEG do EMWAR, (b) Micrografia BSE do EMWAR,   | 77 |
| (c) Histograma da distribuição do diâmetro de partícula do EMWAR pelo BSE. |    |
| Figura 5.22. Conversão do ácido esteárico para os catalisadores SACAR e    | 80 |
| SMWAR em função do tempo da reação.  |    |
| Figura 5.23. Conversão do Ácido Esteárico para os Catalisadores SMWDI e    | 80 |
| SACDI em função do tempo da reação.  |    |
| Figura 5.24. Conversão do Ácido Esteárico para os Catalisadores EMWAR e    | 80 |
| EACAR em função do tempo da reação.  |    |
| Figura 5.25. Conversão do Ácido Esteárico para os Catalisadores EMWDI e    | 80 |
| EACDI em função do tempo da reação.  |    |
| Figura 5.26. A Seletividade do Hidrocarboneto Heptadecano para os          | 83 |
| catalisadores SACAR e SMWAR em função do tempo da reação.                  |    |
| Figura 5.27. A Seletividade do Hidrocarboneto Heptadecano para os          | 83 |
| catalisadores SACDI e SMWDI em função do tempo da reação.                  |    |
| Figura 5.28. A Seletividade do Hidrocarboneto Heptadecano para os          | 83 |
| Catalisadores EACAR e EMWAR em função do tempo da reação.                  |    |
| Figura 5.29. A Seletividade do Hidrocarboneto Heptadecano para os          | 83 |
| Catalisadores EACDI e EMWDI em função do tempo da reação.                  |    |

## ÍNDICE DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 3.1. Valores de PCZ, Acidez e Basicidade do Carvão Ativado Submetido a Tratamento.  | 17 |
| Tabela 3.2. Principais Frequências Vibracionais Relativas a Grupamentos entre as Possíveis Espécies Químicas Existentes na Superfície Carbonácea.                            | 21 |
| Tabela 3.3. Análise Elementar e Teor de Cinzas do Precursor e do Carvão Ativado preparado por Ativação com $ZnCl_2$ .  | 25 |
| Tabela 4.1. Reagentes e Gases utilizados na Parte Experimental.  | 36 |
| Tabela 5.1. Teor de Cinzas dos Suportes Catalíticos.   | 53 |
| Tabela 5.2. Área Superficial Específica dos Carvões sem Ativação por BET (área total), Langmuir (área total), <i>t</i> -plot (área de microporos) e BJH (área de mesoporos). | 55 |
| Tabela 5.3. Volume de Poros, Microporos e Mesoporos dos Carvões sem Ativação por BET, <i>t</i> -plot e BJH e Diâmetro Médio de Microporos por <i>t</i> -plot.                | 55 |
| Tabela 5.4. Área Superficial Específica dos Carvões com Ativação por BET (área total), Langmuir (área total), <i>t</i> -plot (área de microporos) e BJH (área de mesoporos). | 56 |
| Tabela 5.5. Variações Percentuais das Áreas dos Suportes Catalíticos em Relação aos Carvões Originais.   | 57 |
| Tabela 5.6. Volume de Poros, Microporos e Mesoporos dos Carvões com Ativação por BET, <i>t</i> -plot, BJH e Diâmetro Médio de Microporos por <i>t</i> -plot.                 | 57 |
| Tabela 5.7. Grupos Funcionais dos Carvões sem Ativação.  | 60 |
| Tabela 5.8. Grupos Funcionais dos Carvões Ativados por $HNO_3$ e Microondas.   | 60 |
| Tabela 5.9. Principais Frequências Vibracionais Referentes aos Grupos Funcionais Presentes na Superfície do carvão.  | 61 |
| Tabela 5.10. Fluorescência de Raios-X do Carvão da Amostra Derivada da Bainha da Palmeira de Manila.   | 64 |
| Tabela 5.11. Fluorescência de Raios-X do Carvão da Amostra Derivada do Endocarpo do Coco da Baía.  | 64 |
| Tabela 5.12. Fluorescência de Raios-X das Cinzas da Amostra Derivada da  | 65 |

Bainha da Palmeira de Manila.

Tabela 5.13. Área Superficial Específica dos Catalisadores por BET (área total), Langmuir (área total), *t*-plot (área de microporos) e BJH (área de mesoporos). 65

Tabela 5.14. O Volume de Poros, Microporos e Mesoporos dos Catalisadores por BET, *t*-plot, BJH e Diâmetro Médio de Microporos por *t*-plot. 66

Tabela 5.15. Principais Frequências Vibracionais Relativas a Grupamentos entre o Metal Paládio e Possíveis Grupamentos Existentes no Catalisador Pd/C. 68

Tabela 5.16. Dispersão e Diâmetro do Metal para os Catalisadores Pd/C. 69

Tabela 5.17. Distribuição do Diâmetro de Partícula do Metal depositado nos Catalisadores. 77



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

**BET** – Brunauer-Emmett-teller

**BJH** – Barret-Joyner-Halenda

**BSE** – Elétrons retroespalhados, do inglês back scattering electrons

**BSTFA** – O – bis-trimetilsililtrifluoracetamida

**CA** – Carvão ativado

**CAE** – Carvão do endocarpo do coco da baía

**CAE AC** – Carvão do endocarpo do coco da baía ativado quimicamente com  $\text{HNO}_3$

**CAE MW** - Carvão do endocarpo do coco da baía ativado por microondas com  $\text{HNO}_3$

**CAB** – Carvão da bainha da palmeira de manila

**CAB AC** - Carvão da bainha da palmeira de manila ativado quimicamente com  $\text{HNO}_3$

**CAB MW** - Carvão da bainha da palmeira de manila ativado por microondas com  $\text{HNO}_3$

**DRX** – Difração de raios-X

**D 10%** - Diâmetro de partícula do metal menor que 10%

**D 50%** - Diâmetro de partícula do metal menor que 50%

**D 90%** - Diâmetro de partícula do metal menor que 90%

**EMWDI** – Catalisador derivado do endocarpo do coco da baía ativado por microondas e preparado por impregnação seca

**EMWAR** - Catalisador derivado do endocarpo do coco da baía ativado por microondas e preparado por redução por álcool

**EACDI** - Catalisador derivado do endocarpo do coco da baía ativado quimicamente com  $\text{HNO}_3$  e preparado por impregnação seca

**EACAR** - Catalisador derivado do endocarpo do coco da baía ativado quimicamente com  $\text{HNO}_3$  e preparado por redução por álcool

**FRX** – Fluorescência de raios-X

**FTIR** – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

**FEG** – Field Emission Gun

**JIS** – Japanese Industrial Standard

**LCA** – Laboratório de Carvão Ativado

**LSR** – Laboratório de Solidificação Rápida  
**LACOM** – Laboratório de Combustíveis e Materiais  
**mEq.g** – Miliequivalente por grama de carvão  
**M.O.** – Microondas  
**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura  
**PCZ** – Ponto de carga zero  
**Pd/C** – Catalisador de paládio suportado em carvão ativado  
**pH** – Potencial Hidrogeniônico  
**SE** – Elétrons Secundários, do inglês secondary electrons  
**SMWAR** - Catalisador derivado da bainha da palmeira de manila ativado por microondas e preparado por redução por álcool  
**SMWDI** - Catalisador derivado da bainha da palmeira de manila ativado por microondas e preparado por impregnação seca  
**SACAR** - Catalisador derivado da bainha da palmeira de manila ativado quimicamente com  $\text{HNO}_3$  e preparado por redução por álcool  
**SACDI** - Catalisador derivado da bainha da palmeira de manila ativado quimicamente com  $\text{HNO}_3$  e preparado por impregnação seca  
**S<sub>Langmuir</sub>** - Área Superficial de Langmuir  
**S<sub>MIC</sub>** – Área de Microporos  
**S<sub>MES</sub>** – Área de Mesoporos  
**V<sub>MIC</sub>** – Volume de Microporos  
**V<sub>MES</sub>** – Volume de Mesoporos  
**2t** – Diâmetro médio de poros por *t*-plot  
**X** – Conversão do Ácido Esteárico

# **Capítulo I**

## **Introdução**

## 1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis, usados atualmente em larga escala como fonte de energias, são recursos finitos e extremamente poluidores. Diante da necessária busca por fontes de energias limpas e renováveis, o estudo de biocombustíveis tem se apresentado como uma alternativa viável para a solução destes problemas (BORSATO et al., 2010).

A produção de energia no século 20 foi dominada por combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) que representavam ainda no início do século 21, cerca de 80 % de toda a energia produzida no mundo (GOLDEMBERG, 2009). Segundo DRESSLER et al. (2010), o petróleo e carvão ainda são os principais combustíveis fósseis consumidos no mundo.

Além dos combustíveis fósseis, as energias nuclear e hidroelétrica contribuem com pequenas participações, bem como as novas fontes renováveis de energia (solar, eólica, geotérmicas e pequenas centrais hidroelétricas) que são as mais atraentes do ponto de vista ambiental, mas que lamentavelmente representavam em 2009, apenas 1,5 % da produção mundial (GOLDEMBERG, 2009; VICHI et al., 2009).

As pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados de petróleo, o que coloca a biomassa em um papel de destaque, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo (SUAREZ et al., 2009; VICHI et al., 2009).

As crescentes emissões de dióxido de carbono oriundas da queima de combustíveis fósseis estão alterando o clima global. Se nada for feito para conter o aquecimento da atmosfera, até o fim do século XXI teremos mudanças significativas no nível dos mares, que irá afetar toda a vida na Terra. Uma das alternativas mais prementes para minimizar este problema são os biocombustíveis. Por terem origem vegetal, eles contribuem para o ciclo do carbono na atmosfera e por isto são considerados renováveis, já que o CO<sub>2</sub> emitido durante a queima é reabsorvido pelas plantas que irão produzi-lo, causando um impacto muito menor no aquecimento do planeta, pois no balanço total diminuem as emissões de CO<sub>2</sub>. (SUAREZ et al., 2009).

Atualmente, há uma grande preocupação com o aquecimento global que em grande parte é ocasionado pela utilização de fontes de energia não renováveis, como o petróleo. Esse fato acarreta discussões sobre possíveis fontes de energia alternativas, em que se destaca o biodiesel (SILVA et al., 2010). O biodiesel, combustível não fóssil e renovável, é em geral obtido a partir do tratamento de óleos vegetais com metanol ou etanol, pela ação de um catalisador. A produção do biodiesel a partir de óleos vegetais envolve uma reação de transesterificação (MOTA et al., 2009; CHAVES et al., 2010).

A estabilidade à oxidação é um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel. O processo de degradação oxidativa do biodiesel depende da natureza dos ácidos graxos utilizados na sua produção associado, principalmente, ao grau de insaturação dos ésteres que o compõe, além da umidade, temperatura e absorção de luz (BORSATO et al., 2010).

Assim, a instabilidade oxidativa do biodiesel é atribuída principalmente ao fato deste ter um alto teor de ésteres insaturados, os quais podem ser facilmente oxidados, como o linoleato de metila (C18:2) e o linolenato de metila (C18:3), levando à formação de compostos de decomposição como ácidos, aldeídos, ésteres, cetonas, peróxidos e alcoóis (BORSATO et al., 2010). Estes produtos não afetam apenas as propriedades do biodiesel, mas também trazem problemas de funcionamento ao motor. Esta instabilidade é uma grande barreira ao aumento da aceitação do biodiesel por fabricantes de motores e, conseqüentemente, ao aumento do mercado para esse combustível (BORSATO et al., 2010).

LESTARI et al. (2008) e SUAREZ et al. (2009) explicam que o biodiesel de segunda geração começou a ser estudado, envolvendo a produção de hidrocarbonetos (semelhantes ao da fração diesel fóssil) a partir de materiais graxos processados através de craqueamento, hidrocraqueamento ou eletrocraqueamento. Todas estas rotas têm a vantagem de permitir a utilização de insumos residuais de baixa pureza e baixo custo. LESTARI et al. (2008) mostraram que as principais vantagens desta tecnologia em comparação com o método de transesterificação, são a formação de menor quantidade de subprodutos, como o glicerol, a qualidade do combustível e o fato de não ser necessário a utilização de aditivos antioxidantes.

Segundo SUAREZ et al. (2009) as matérias primas para a produção dos biocombustíveis de primeira geração (biodiesel e álcool) utilizam resíduos domésticos e agroindustriais de baixo valor agregado, e as rotas de obtenção dos chamados biocombustíveis de segunda geração, ocorre através de materiais graxos com a produção de hidrocarbonetos.

Nos últimos anos o uso de fontes renováveis de energia tem recebido grande atenção como alternativa aos combustíveis fósseis. A biomassa é a única fonte renovável de material carbonáceo e a produção de combustíveis a partir desta fonte, seja biomassa residual ou não, pode reduzir ou mesmo anular as emissões de CO<sub>2</sub>, que é o principal causador do efeito estufa. O termo biomassa se refere em sentido amplo a qualquer tipo de matéria orgânica renovável de origem vegetal, animal ou procedente da transformação natural ou artificial da mesma. Estes materiais têm em comum a origem direta ou indireta do processo de fotossíntese (RAMOS et al., 2011).

O processo de pirólise produz combustíveis líquidos com alto rendimento, porém, ainda existem alguns desafios que precisam ser enfrentados no uso destes produtos. O óleo resultante da pirólise de biomassa, denominado genericamente de bio-óleo, além de ser um combustível líquido renovável, sendo esta a principal vantagem sobre derivados do petróleo, pode ser usado para a produção de inúmeras substâncias químicas (GUEDES et al., 2010).

O uso de derivados do bio-óleo como combustível em veículos de transporte é tecnicamente possível, mas existe a necessidade de pesquisas e investimentos. Pesquisas envolvendo separação e transformação de componentes de bio-óleo em ésteres, seja para caracterizar as reações e os produtos da pirólise, avaliando a estabilidade do produto durante a estocagem ou ainda, testar a mistura deste biocombustível em mistura com o diesel de petróleo ou a gasolina vêm sendo realizadas, seja com o objetivo de verificar a estabilidade do produto durante a estocagem ou avaliar o seu desempenho e possibilidade de uso em mistura com o combustível fóssil (GUEDES et al., 2010).

A obtenção do bio-óleo a partir de óleos vegetais ou gorduras ocorre pelo processo de craqueamento térmico e/ou catalítico. Esse processo consiste na quebra das moléculas do óleo ou da gordura, levando à formação de uma

mistura de hidrocarbonetos, semelhantes ao diesel convencional, e de compostos oxigenados. Como possui propriedades físico-químicas muito próximas às do combustível fóssil, é possível seu uso direto em motores do ciclo diesel. Quando o craqueamento ocorre na presença de moléculas de hidrogênio, ele é chamado de hidrocraqueamento e o produto final é conhecido como H-Bio. Esse processo tem como principal vantagem a eliminação completa de produtos oxigenados no final da reação, o que dificilmente acontece apenas por craqueamento. A eliminação total dos produtos oxigenados é vantajosa, principalmente, pela diminuição do caráter oxidante da mistura, que pode levar a problemas de corrosão no motor (OLIVEIRA et al., 2008).

Diversos catalisadores comerciais foram testados na reação de descarboxilação de ácido graxo, variando-se tanto a fase metálica (Ni, Mo, Ru, Pd, Pt, Ru, Ir, Os e Rh), como o suporte catalítico ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , MgO e C), sendo que os resultados mais promissores foram encontrados para o catalisador Pd/C, que apresentou, para uma reação modelo de descarboxilação do ácido esteárico a produtos C17, uma conversão de 100 % e seletividade de 98 % (SNARE et al., 2006; BERNAS et al., 2010).

A proposta deste trabalho é estudar a preparação e caracterização do catalisador Pd/C para a descarboxilação do ácido esteárico, a fim de obter biodiesel parafínico. Os catalisadores Pd/C foram preparados pelos métodos da impregnação seca e redução por álcool.

# **Capítulo II**

## **Objetivos**



## 2. OBJETIVOS

### 2.1- Objetivo geral

Preparar, caracterizar e testar cataliticamente o catalisador Pd/C na descarboxilação do ácido esteárico, para obtenção de biodiesel parafínico.

### 2.2- Objetivos Específicos

- ✓ Produzir carvão de endocarpo do coco da baía (*Cocos nucifera Linn*) e da bainha da palmeira de Manila (*Veitchia merrillii*);
- ✓ Ativar o carvão produzido quimicamente com HNO<sub>3</sub> e através do método hidrotermal assistido por microondas;
- ✓ Avaliar a ativação do carvão;
- ✓ Preparar catalisadores 2 % Pd/C através dos métodos da impregnação seca e da redução por álcool;
- ✓ Avaliar os diferentes métodos de preparação do catalisador Pd/C;
- ✓ Testar os catalisadores na reação modelo de descarboxilação do ácido esteárico para obtenção do biodiesel de segunda geração.

# **Capítulo III**

## **Fundamentos Teóricos**

### 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1 - Suportes Catalíticos

A utilização de um suporte catalítico proporciona maior resistência mecânica e uma distribuição homogênea da fase ativa, possibilitando a obtenção de elevados valores de área superficial. Existem diversas técnicas de incorporação da fase ativa ao suporte: impregnação, precipitação, co-precipitação, fusão e mistura física (PEREIRA, 2005).

CIOLA (1981) explica que a função mecânica do suporte é servir de base ou estrutura para o componente catalítico. Ao lado desta função, outros efeitos desejáveis do suporte incluem os expostos a seguir:

- I. Produzir maior área exposta para o agente ativo, e, portanto, maior atividade catalítica quando o agente tem pouca área de superfície, ou produzir igual área e atividade com muito menos material.
- II. Aumentar a estabilidade do catalisador, mantendo os cristais do material ativo longe uns dos outros, evitando assim a sua sinterização e conseqüentemente perda de atividade.
- III. Complexar quimicamente o suporte com a massa ativa, obtendo-se maior atividade por unidade de área.
- IV. Aumentar a atividade pelo aumento da acessibilidade do substrato aos agentes ativos depositados no suporte poroso.
- V. Proteger o catalisador de venenos (substâncias cuja interação com os sítios ativos é forte e irreversível). Em alguns casos o suporte, devido à sua grande superfície, adsorve preferencialmente venenos que iriam desativar o constituinte ativo.
- VI. Catalisar um dos passos nas reações que se processam por mecanismo de ação dupla, e dissipar o calor nas reações que, por serem fortemente exotérmicas, sinterizariam o constituinte ativo ou alterariam a cinética da reação e a seletividade.

RODRIGUEZ-REINOSO (1998) apresenta resultados de seus estudos de modo bem mais amplo no que se refere ao uso de carvão ativado como suporte e sua participação em reações catalíticas heterogêneas. Nesse artigo, o autor ratifica a versatilidade do carvão como suporte para um grande número de catalisadores metálicos e/ou óxidos metálicos. É fato conhecido que os materiais a serem empregados como suporte para catalisadores devem apresentar características bem definidas como composição química, área superficial, estabilidade e propriedades mecânicas que o habilite a ser usado na indústria. Entretanto o que faz do carvão ativado um suporte tão eficiente é a capacidade única que o mesmo apresenta de poder ter sua área superficial bastante modificada, em função dos grupos superficiais que podem estar presentes, a depender do tratamento químico usado; sendo que os grupos superficiais mais observados são os oxigenados.

PEREIRA (2005) mostra que os catalisadores de metal suportado são utilizados para uma grande variedade de reações, incluindo hidrogenação, desidrogenação, hidrogenólise, oxidação, desproporcionamento e isomerização. A seleção de um catalisador, ou de um sistema catalítico para um novo processo, requer muitas considerações técnicas e econômicas, dentre as quais se destaca a alta atividade e seletividade, a elevada capacidade de reciclagem e a filtrabilidade.

A escolha do suporte é importante na preparação de um catalisador, porque pode ter uma grande influência sobre a atividade e desativação do catalisador. FIDALGO et al. (2010) mostram que o uso de materiais de carbono como suportes de catalisadores heterogêneos tem crescido nas últimas décadas. Os carvões ativados são provavelmente os materiais de carbono mais utilizados, uma vez que eles oferecem algumas vantagens, tais como o seu baixo custo, elevada área superficial, a possibilidade de modificar a distribuição do tamanho de poros, boas propriedades redutoras e a facilidade de recuperar o metal ativo do catalisador. Os carvões ativados são geralmente usados como suporte de metais nobres em reações orgânicas (por exemplo, Pd/C).

CASTRO et al. (2009) mostram que os carvões ativados são utilizados como suportes catalíticos, pois apresentam diversas características desejáveis, como alta estabilidade sob condições de reação, propriedades mecânicas adequadas e alta área superficial, mantendo a fase ativa catalítica em um estado altamente

disperso. Carvões ativados provenientes de diferentes fontes têm sido estudados como catalisadores em reações envolvendo a oxidação de compostos orgânicos em água após serem impregnados com diferentes óxidos metálicos.

### **3.1.1 – Carvão ativado de origem vegetal**

O carvão ativado (CA) é um dos primeiros adsorventes conhecidos e um dos mais utilizados atualmente. Pode ser produzido de várias maneiras e suas características vão depender da matéria prima utilizada e da forma de ativação. Geralmente é produzido pela decomposição térmica de material orgânico seguido pela ativação com vapor ou dióxido de carbono em temperaturas elevadas. Sua superfície possui afinidade com substâncias de caráter orgânico e inorgânico, conferindo-lhe sua principal aplicação atualmente, a descontaminação de água destinada ao consumo humano (GONÇALVES, 2008)

As matérias primas de origem vegetal, para a elaboração dos carvões ativados são, em geral, materiais lignocelulósicos, que têm como componentes químicos fundamentais polissacarídeos (holocelulose = celulose + hemicelulose), lignina e componentes acidentais (orgânicos e inorgânicos). A celulose tem composição uniforme em todos os vegetais, mas a lignina e a hemicelulose, variam em proporção e em composição química (MEDEIROS, 2008).

Segundo RAMOS et al. (2009), o carvão ativado é um adsorvente microporoso que pode ser obtido de uma variedade de materiais carbonáceos, incluindo madeira, hulha, lignina, casca de coco, açúcares etc. Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície. A estrutura do CA é basicamente constituída por uma base grafítica em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos funcionais. Estes grupos superficiais influenciam a reatividade e as propriedades de adsorção do material. O CA pode ser modificado através de tratamento térmico, oxidação e impregnação com vários compostos orgânicos e inorgânicos (GUILARDUCI et al., 2006)

A capacidade de adsorção do CA depende da natureza do precursor, do tamanho das partículas (grânulos ou pó) e do processo de produção escolhido. A qualidade dos CAs é avaliada em termos de suas propriedades físicas de adsorção e da área superficial (BRUM et al., 2008).

As propriedades adsorventes do CA derivam da sua estrutura e de sua composição. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem do tipo de grupos formados e da presença ou não, de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície. A característica surpreendente do carvão ativado é a grande superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde ocorre a maior parte do processo de adsorção. O tamanho e a forma dos poros também influenciam na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular (MEDEIROS, 2008).

MEDEIROS (2008) mostra que os CAs podem ser classificados, em função do tamanho dos poros, como macroporosos com diâmetros maiores que 50 nm, mesoporosos com diâmetros entre 2 e 50 nm e microporosos com diâmetros inferiores a 2 nm. Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado.

Os microporos contribuem para a maior parte da área superficial, proporcionando alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Os mesoporos são importantes para adsorção de moléculas grandes tais como corantes e suportam uma quantidade maior de adsorbato por poro. Os macroporos são de pouca importância devido à grande relação entre o tamanho dos poros e à dimensão das moléculas do adsorbato, a ponto destes serem tomados como dutos de transporte do adsorbato, sendo assim considerada como porosidade de superfície externa (WU et al., 2005a).

Os trabalhos anteriores confirmam a importância da análise textural na avaliação do tipo de ativação do carvão. A distribuição de tamanho de poro dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para avaliação de seu desempenho.

BRUM et al. (2008) observaram que a forma da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K para o CA pode fornecer informações qualitativas preliminares sobre o mecanismo de adsorção e da estrutura porosa do carvão. Através da classificação de isotermas proposta por BET, observou-se que a isoterma obtida é do tipo I, típica de sólidos microporosos. Pela distribuição de diâmetro de poro do CA pode-se observar que a grande maioria dos poros possui tamanho inferior a 20 Å. Nos resultados destes autores, a área superficial de microporos foi de 377,2 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>, equivalendo a mais de 70 % da área total do CA.

WU et al. (2005a), mostraram que os carvões ativados com KOH apresentaram áreas e volumes de microporos maiores em relação aos carvões ativados com vapor. Estes resultados indicam que a ativação com KOH promove a formação de microporos. Os CAs ativados com vapor apresentam maiores diâmetro de poros em relação aos ativados com KOH.

Dependendo da natureza química da superfície, os carvões ativados podem ainda agir diretamente como catalisadores em diferentes reações químicas. Além disso, têm sido bastante utilizados como suportes catalíticos, pois apresentam diversas características desejáveis, como alta estabilidade sob condições de reação, propriedades mecânicas adequadas e alta área superficial, mantendo a fase ativa catalítica em um estado altamente disperso (CASTRO et al., 2009).

RODRIGUEZ-REINOSO (1998) esclarece que o carvão ativado é caracterizado pela sua grande porosidade e pela sua estrutura desordenada e complexa, constituída por camadas de grafenos de diferentes tamanhos e orientações e possuindo diferentes tipos de poros. A Figura 3.1 apresenta uma representação esquemática da estrutura deste material.



**Figura 3.1** – Representação esquemática da estrutura do carvão ativado (RODRIGUEZ-REINOSO (1998)).

O carvão ativado oferece uma flexibilidade inigualável para preparar catalisadores com propriedades específicas, em consequência da sua estrutura porosa, da sua química superficial que influencia as interações de moléculas de diferente natureza e da presença de grande quantidade de centros ativos. Os carvões ativados têm várias características importantes que devem ser realçadas (SAMPAIO, 2008):

- a estrutura do carvão é resistente a meios básicos e ácidos;
- mesmo a alta temperatura, a sua estrutura é relativamente estável (> 1000 K);
- a estrutura porosa pode ser modificada de forma a obter poros de diferentes tamanhos, dependendo da reação em questão;
- as partículas do carvão podem ser preparadas com diferentes formas físicas (pellets, granulados);
- o carvão ativado é hidrofóbico, no entanto a capacidade de modificar a sua química superficial permite dar-lhe um caráter hidrofílico;
- o custo do carvão ativado é normalmente inferior ao de outros suportes, como a alumina ou a sílica.

#### **3.1.1.1 – Métodos de ativação do carvão**

GUIMARÃES (2006) mostra que no processo de ativação, o carvão é submetido a tratamento térmico seletivo, sob condições apropriadas, que resulta na formação de inúmeros poros, fissuras e rachaduras. Este processo é fundamental no desenvolvimento da porosidade, área e superfície química desejada para uma determinada aplicação.

Para RAMOS et al. (2009), a produção de CA envolve duas etapas: a carbonização do precursor em atmosfera inerte e a ativação do material carbonizado. A etapa de carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor sob atmosfera inerte, à temperatura, normalmente, superior a 473 K. É uma etapa de preparação do material na qual se remove componentes voláteis e gases leves (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. O processo de ativação ocorre após o processo de pirólise e consiste em submeter o material carbonizado a



reações secundárias, visando à obtenção de um material poroso e com elevada área superficial. A ativação consiste na retirada de componentes como alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos que possam obstruir os poros. Os carvões podem ser ativados por processos físicos, químicos ou combinação dos dois métodos.

### **3.1.1.2 – Ativação física**

A ativação física envolve a carbonização do material e a subsequente ativação em atmosfera inerte, em altas temperaturas, entre 700 e 1.100 °C, a fim de eliminar os elementos oxigênio e hidrogênio, sob fluxo de gases como vapor d'água, dióxido de carbono ou uma mistura desses gases (RAMOS et al., 2009; BOUCHELTA et al., 2008; YANG e LUA, 2003). Esses gases oxidam o material carbonáceo do interior das partículas resultando na criação e desobstrução dos poros já existentes causando o desenvolvimento da estrutura porosa do material (CASTILLA-MORENO et al., 2001).

AHMADPOUR e DO (1996) observaram que, na ativação física, ocorre uma grande eliminação da massa interna do carbono, com formação de uma estrutura carbonácea bem desenvolvida.

SUDARYANTO et al. (2006) mostram que a ativação física geralmente ocorre a temperaturas superiores à utilizada na ativação química. Os rendimentos são menores, sendo que não traz tanta degradação ao meio ambiente, pois os subprodutos da ativação física são gases CO<sub>2</sub> e CO, em baixos teores.

### **3.1.1.3 – Ativação química**

A ativação química tem sido objeto de diversos estudos e apresenta algumas vantagens, como por exemplo, uso de menor temperatura de pirólise, maior rendimento, maior produtividade e melhor estrutura porosa, baixo custo de energia, já que o processo químico requer temperaturas mais baixas e obtenção de material com maior área superficial específica (MACIÁ-AGULLO et al., 2004; AHMADPOUR e DO, 1996; BUDINOVA, et al., 2006; YANG et al., 2010).

No processo de ativação química são utilizados reagentes ativantes com propriedades ácidas, tais como  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  e  $H_2SO_4$  além de reagentes básicos como  $KOH$  e  $NaOH$  (RAMOS et al.: 2009). Dentre esses agentes ativantes, o cloreto de zinco é o reagente mais extensivamente utilizado na preparação de carvão ativado, porém, apesar de permitir um bom desenvolvimento de poros, apresenta elevado custo e exige elevadas temperaturas nas ativações, em média  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (PEREIRA et al., 2008).

ORFÃO et al. (2006) e CHINGOMBE et al. (2005) estudaram o tratamento com ácido nítrico e mostraram que os carvões ativados com esse ácido apresentam na sua superfície grupos como ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis e carbonilas. Como todos estes grupos apresentam caráter ácido, o carvão ativado obtido através desta metodologia apresenta características ácidas.

SHAMSIJAZEYI e KAGHAZCHI (2010); TAKAOKA et al. (2007); KANG et al. (2005) e PARK et al. (2004) comprovaram que, através da ativação com o agente oxidante  $HNO_3$ , houve um aumento no diâmetro médio dos poros e uma diminuição significativa da área de superfície total, do volume de microporos e volume total de poros. Este comportamento foi explicado pela formação de novos grupos oxigenados nas entradas e paredes dos microporos, além da presença de uma grande quantidade de radicais livres. Também se observou que grupos funcionais como carboxilas e hidroxilas foram formados na superfície do carvão ativado oxidado com o ácido nítrico.

#### **3.1.1.4 – Ponto de carga zero (PCZ)**

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra (GUILARDUCI et al., 2006). PUZIY et al. 2005; SOUSA et al. 2007 explicam que em pH abaixo do PCZ, cargas positivas vão se formando na superfície devido à protonação dos grupos básicos e ácidos, enfraquecendo as interações com o substrato e aumentando a afinidade com o solvente, se o pH for maior que o PCZ estará carregado negativamente. Assim, os carvões ácidos têm um PCZ menor do que 7, enquanto que os básicos têm um PCZ maior do que 7 (DAIFULLAH et al., 2007).

BUENO e CARVALHO (2007) mostram que as amostras oxidadas tendem a apresentar o PCZ em valores reduzidos de pH, como demonstrado pelo carvão Clarimex (PCZ = 1,7) e, quando o grau de oxidação diminui, o PCZ ocorre em valores de pH superiores (carvão CarboActiv V-plus, PCZ = 10,5).

MOURÃO et al. (2011) explicam que carvão ativado oxidado com ácido nítrico favorece um aumento de grupos funcionais oxigenados e conseqüentemente diminui o valor do PCZ da amostra. Já carvões ativados não oxidados apresentam uma elevação do PCZ, característica de materiais de carbono preparados por ativação com CO<sub>2</sub> e vapor de água. A oxidação leva à formação de novos grupos oxigenados, tais como lactonas, ácidos carboxílicos, anidridos, grupos fenólicos e carbonilas.

SAMPAIO (2008) apresenta na Tabela 3.1 os valores de PCZ (ponto de carga zero) e de concentrações de centros ativos ácidos e básicos obtidos após o tratamento do carvão ativado com peróxido de hidrogênio e ácido nítrico.

**Tabela 3.1** – Valores de PCZ, acidez e basicidade do carvão ativado (CA) submetido a tratamento (Adaptado de SAMPAIO, 2008)

|                                  | PCZ | Acidez (mmol.g <sup>-1</sup> ) | Basicidade (mmol.g <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------------|-----|--------------------------------|------------------------------------|
| CA                               | 7,6 | 0,270                          | 0,538                              |
| CA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 6,8 | 0,393                          | 0,513                              |
| CA HNO <sub>3</sub>              | 2,0 | 0,841                          | 0,113                              |

O tratamento com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) conduziu a um material com um caráter essencialmente básico (CA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), que quando comparado com o carvão ativado (CA) sem qualquer tratamento não revela diferença significativa. Com o ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) conseguiu-se baixar o PCZ para 2.0, devido à elevada concentração de centros ativos ácidos provenientes do tratamento com HNO<sub>3</sub>.

### 3.1.1.5 – Ativação hidrotermal assistido por microondas

A energia de microondas vem sendo amplamente utilizada em vários campos de aplicações em pesquisas e processos industriais (YUEN e HAMEED, 2009).

Os processos de aquecimento utilizando irradiação por microondas são utilizados em vários campos tecnológicos e científicos. A maioria das aplicações industriais por microondas é baseada no aquecimento de substâncias que contêm moléculas polares, por exemplo: processamento de alimentos, esterilização e pasteurização, diferentes processos de secagem, vulcanização da borracha, polimerização de resinas e polímeros por eliminação de solventes polares (MENÉNDEZ et al., 2010).

A principal diferença entre aquecimento por microondas e sistemas de aquecimento convencionais está no modo como o calor é gerado (YANG et al., 2010). A transferência de energia não é por condução ou aquecimento convencional, mas é facilmente transformada em calor no interior das partículas pela rotação dipolo e condução iônica.

SANSEVERINO (2002); NABAIS et al. (2004); MENÉNDEZ et al. (2010) apresentam as principais vantagens da utilização de energia de microondas sobre o aquecimento convencional (manta, bico de bunsen, placa de aquecimento, etc.) para uma reação química que seriam:

a) O aquecimento por microondas é uma forma atraente de conduzir reações químicas, pela grande redução nos tempos de reação e bons rendimentos;

b) o reator ou recipiente da reação pode ser transparente às microondas (como teflon, por exemplo), de modo que a energia é absorvida somente pelos reagentes ou solventes (ou até seletivamente por apenas um dos constituintes da reação);

c) a energia é transferida diretamente para a amostra, não havendo contato físico com a fonte de aquecimento;

d) o fato do tempo de tratamento ser consideravelmente reduzido, os rendimentos de reações costumam serem maiores, há menor formação de subprodutos e não ocorrem decomposições de materiais (YUEN e HAMEED, 2009; YAGMUR et al., 2008; ZHANG et al., 2009).

e) a possibilidade de maiores rendimentos, maior seletividade e menor decomposição térmica, vantagens bem documentadas na literatura para várias reações orgânicas em sistemas homogêneos e heterogêneos (SANSEVERINO, 2002).

NABAIS et al. (2004) verificaram que as características texturais do carvão ativado comercial ativado por microondas mantiveram-se praticamente inalteradas, após este tratamento térmico. Por outro lado, houve significativas alterações nas características porosas das fibras têxteis do carvão ativado, resultando em uma diminuição do volume de microporos.

Segundo LIU et al. (2010), a ativação por microondas apresenta a vantagem de promover a modificação dos grupos oxigenados superficiais, sem interferir profundamente na estrutura da matriz carbonácea. Os resultados apresentados evidenciam uma quase total eliminação dos grupos ácidos superficiais e um aumento significativo dos grupos básicos.

YAGMUR et al. (2008) estudaram a ativação do carvão através do uso da energia de microondas e observaram que o aquecimento hidrotermal altera as propriedades dos materiais carbonáceos com a modificação química das fibras na superfície do carvão ativado.

YAGMUR et al. (2008) e ZHANG et al. (2009) afirmam que o aquecimento por microondas é eficiente para remover grupos oxigenados da superfície do carbono e produz alterações nas propriedades químicas e texturais do carvão ativado, em um período de tempo curto, aumentando a capacidade de adsorção do precursor.

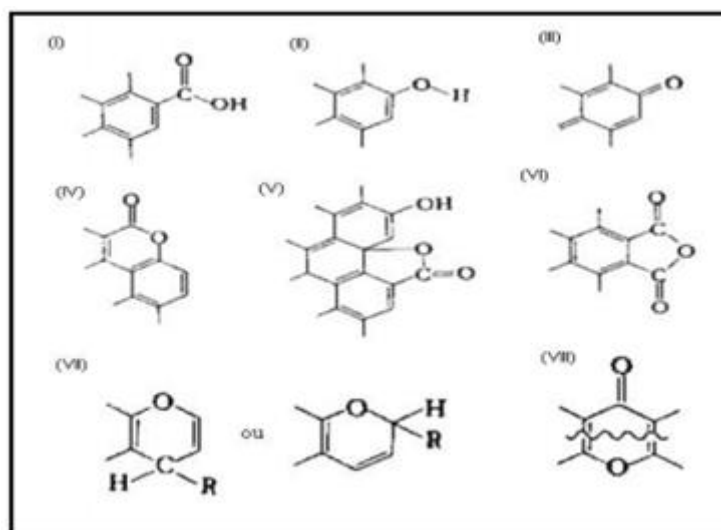
SILVA et al. (2009) comprovaram que o tratamento do carvão com ácido nítrico associado ao aquecimento por microondas, afeta a superfície do carbono com a introdução de uma quantidade considerável de grupos superficiais oxigenados, que aumenta com a concentração do ácido. Os autores apresentam resultados na ausência de  $\text{HNO}_3$ , indicando que o tratamento hidrotérmico, por si só, não modifica a superfície do carbono. Portanto o grau de funcionalização do carbono depende da concentração de ácido nítrico e da temperatura.

### **3.1.1.6 – Grupos oxigenados superficiais no carvão ativado**

De acordo com GUILARDUCI et al. (2006), o oxigênio é o principal heteroátomo que aparece na rede de carbono, presente principalmente nos grupos funcionais carbonila, carboxila, hidroxila e enóis. Estes grupos superficiais influenciam a reatividade e as propriedades de adsorção do material. O CA pode ser

modificado através de tratamento térmico, oxidação e impregnação com vários compostos orgânicos e inorgânicos (BELLACHEMI et al., 2009).

Os principais grupos ácidos são: carboxílicos (-COOH), lactônicos (-C=O) e fenólicos (-OH), enquanto que os grupos básicos podem ser cromeno e pirona (BOEHM, 2002). A Figura 3.3 mostra os principais grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado.



**Figura 3.2** – Grupos de superfície de caráter ácido: (I) carboxílico; (II) fenólico; (III) quinona; (IV) lactona normal; (V) lactona tipo fluorescência; (VI) anidrido originado de grupos carboxílicos vizinhos. Grupos de superfície de caráter básico: (VII) cromeno; (VIII) pirona (adaptada de BOEHM, 2002)

Os tipos e quantidades de grupos ácidos e básicos de um CA podem ser determinados pelo método de Boehm. Trata-se de um método volumétrico de neutralização ácido-base, no qual os grupos ácidos do CA são neutralizados por bases de força variada. Os grupos carboxílicos são neutralizados por bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos, NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, enquanto que os grupos básicos são neutralizados por HCl (BOEHM, 2002; GUILARDUCI et al., 2006; HAMDQUI e NAFFRECHOUX, 2007).

RODRÍGUEZ-REINOSO (1998); FIGUEIREDO et al. (1999) observaram que todas as amostras de carvão ativado, tratadas na presença de nitrogênio a 698 K e na fase líquida com  $\text{HNO}_3$  ( $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ), na temperatura de ebulição por 6 horas, apresentaram um aumento de oxigênio na superfície do CA. Para os CAs com

tratamento na fase gasosa, houve um aumento dos grupos carbonila, quinona, cetoenol; enquanto para os com tratamento na fase líquida, houve um aumento nos grupos hidroxilas, anidridos e ácidos carboxílicos.

PARK et al. (2004), propõem que as diferentes funcionalidades ácidas e básicas, da superfície do carvão, podem ser determinados pelo método de Boehm. Seus resultados mostraram que os grupos fenólicos são reduzidos, mas os grupos carboxílicos e lactônicos aumentaram significativamente com o tratamento com ácido nítrico.

Segundo MEDEIROS (2008) todos os CAs utilizados em sua pesquisa apresentaram grupos básicos e grupos lactônicos e fenólicos, que são ácidos mais fracos, do que os carboxílicos. O carvão de endocarpo do coco da baía foi ativado fisicamente com vapor d'água e quimicamente com ácido fosfórico e cloreto de zinco e o carvão de bagaço de cana-de-açúcar ativado fisicamente com vapor d'água. Estes CAs foram utilizados para remover o Cobre (II) de soluções aquosas isentos de tratamentos químicos superficiais.

### 3.1.1.7 – Espectroscopia na região do infravermelho

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho é utilizada por diversos autores para a identificação dos grupos oxigenados superficiais dos carvões ativados.

A Tabela 3.2 apresenta as principais freqüências vibracionais entre as possíveis espécies químicas existentes na superfície dos carvões ativados.

**Tabela 3.2** - Principais freqüências vibracionais relativas a grupamentos entre as possíveis espécies químicas existentes na superfície carbonácea.

| Descrição                                  | Região (cm <sup>-1</sup> ) | Referência                    |
|--|----------------------------|-------------------------------|
| Estiramento da ligação C-H                 | 2900                       | PEREIRA et al., 2008          |
| Estiramento da ligação C=C                 | 1650                       | GUILARDUCI et al., 2006       |
| Estiramento da ligação O-H                 | 3400                       | RAMOS et al., 2009            |
| Estiramento da ligação de grupos metilas   | 2930                       |                               |
| Estiramento da ligação de grupos metilenos | 2850                       |                               |
| Estiramento da ligação C=O                 | 1749                       | BOONAMNUAYVITAYA et al., 2004 |
| Deformação axial da ligação C-O            | 1168                       |                               |

|  |             |                                |
|--|-------------|--------------------------------|
| Estiramento vibracional da ligação C=O   | 1640        | BOONAMNUAYVITAYA et al., 2005  |
| Estiramento vibracional da ligação N-H   | 1469        |                                |
| Estiramento vibracional da ligação C-O   | 1161 a 1218 |                                |
| Estiramento vibracional da ligação C-H   | 2823 a 2889 |                                |
| Estiramento vibracional da ligação C=C   | 1570 e 1580 |                                |
| Estiramento vibracional da ligação O-H   | 3212        |                                |
| Estiramento vibracional da ligação C=O   | 1631        |                                |
| Estiramento vibracional da ligação C=O   | 1732        |                                |
| Estiramento vibracional da ligação O-H   | 1240        | CHINGOMBE et al., 2005         |
| Estiramento vibracional da ligação C=O   | 1610        |                                |
| Estiramento vibracional da ligação C=O   | 1750        |                                |
| Estiramento vibracional da ligação C=O   | 1729        | SHAMSIJAZEYI e KAGHAZCHI, 2010 |
| Estiramento vibracional da ligação C=O   | 1620        |                                |
| Estiramento vibracional da ligação C=O   | 1675 a 1790 | MOURÃO et al., 2011            |
| Estiramento vibracional da ligação C=O   | 1651, 1697  |                                |
| Estiramento vibracional da ligação O-C=O | 1740 a 1780 |                                |
| Estiramento vibracional da ligação O-H   | 1040, 1165  |                                |
| Estiramento vibracional da ligação C=O   | 1558        |                                |

Em diversos trabalhos, os espectros na região do infravermelho para os carvões ativados, obtidos em diferentes temperaturas, sugerem a completa carbonização do material pelo desaparecimento da banda característica de estiramento C-H, em aproximadamente  $2900\text{ cm}^{-1}$ . A presença da banda em aproximadamente  $1650\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a vibrações de anéis aromáticos, típicos de materiais carbonáceos (PEREIRA et al., 2008; GUILARDUCI et al., 2006).

RAMOS et al. (2009), em sua pesquisa, afirmam que a banda em  $3400\text{ cm}^{-1}$  no espectro do CA seria atribuída ao estiramento vibracional do grupo O-H de água. Os autores mostraram que as absorções localizadas na região entre 2930 e  $2850\text{ cm}^{-1}$  são características de vibrações simétricas e assimétricas de grupos metilas e metilenos.

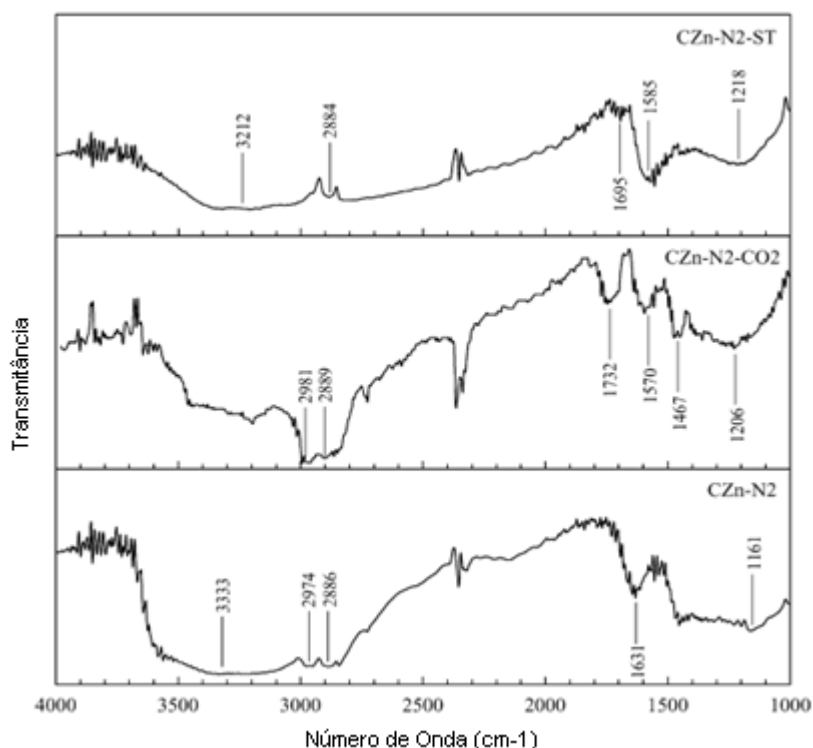
Os trabalhos do grupo de BOONAMNUAYVITAYA relacionados com carvão ativado, identificaram uma absorção situada em  $1749\text{ cm}^{-1}$  que é característica de estiramento vibracional de C=O de carbonila, outra com vibração de deformação axial da ligação C-O, que aparece como um ombro em  $1168\text{ cm}^{-1}$  atribuída a presença tanto de ácidos carboxílicos, como de ésteres ou  $\delta$ -lactonas ligados a grupos aromáticos (BOONAMNUAYVITAYA et al., 2004). As bandas em  $1640$  e  $1469\text{ cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento vibracional C=O e N-H de amidas. São



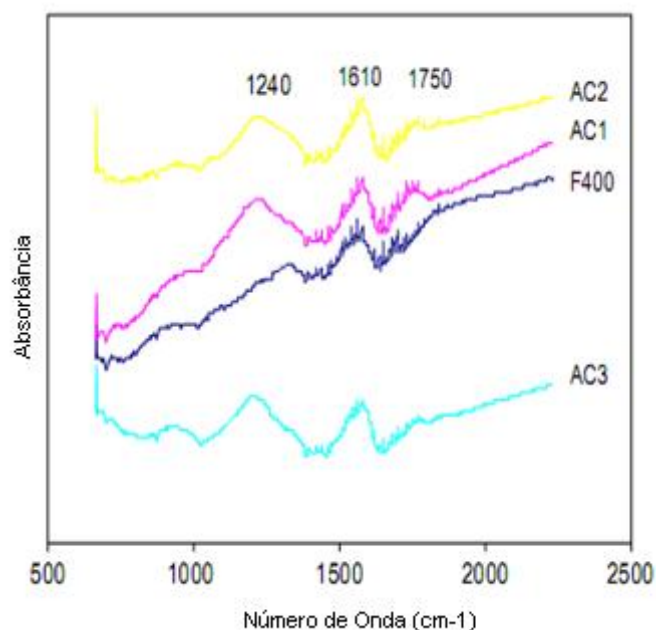
observadas absorções entre 1161 a 1218  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento vibracional de C-O de alcoóis. Bandas entre 2823 a 2889  $\text{cm}^{-1}$  referem-se ao estiramento vibracional C-H do grupo metil. O estiramento vibracional da ligação C=C referente a grupos aromáticos localiza-se entre 1570 e 1580  $\text{cm}^{-1}$ , a banda em 3212  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao estiramento vibracional do O-H em fenol e as bandas 1631 e 1732  $\text{cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento vibracional C=O de cetona (BOONAMNUAYVITAYA et al., 2005) (Figura 3.4).

CHINGOMBE et al. (2005) comprovaram, através da ativação do carvão com ácido nítrico, uma banda na região de 1240  $\text{cm}^{-1}$  referentes a grupos fenólicos, outra em 1610  $\text{cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento vibracional atribuído à quinona e em 1750  $\text{cm}^{-1}$  caracterizando os grupos carboxílicos (Figura 3.5).

SHAMSIJAZEYI e KAGHAZCHI (2010), utilizando a mesma técnica, atribuem uma banda em 1729  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento vibracional C=O de ácido carboxílico e outra em 1620  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento vibracional da quinona.



**Figura 3.3** – Espectro do carvão ativado com  $\text{ZnCl}_2$  (adaptada de BOONAMNUAYVITAYA et al., 2005)



**Figura 3.4** – Espectro dos carvões ativados com HNO<sub>3</sub> (adaptada de CHINGOMBE et al., 2005).

MOURÃO et al. (2011) identificaram as bandas característica de lactonas (1795, 1675-1790 cm<sup>-1</sup>), ácido carboxílico (1651, 1697 cm<sup>-1</sup>), anidrido (1740-1880 cm<sup>-1</sup>), fenol (1040, 1165 cm<sup>-1</sup>), quinonas (1558 cm<sup>-1</sup>). Os carvões ativados não oxidados e oxidados foram preparados, a partir de dois diferentes precursores lignocelulósicos, casca de amêndoa e sarmentos, por ativação física com dióxido de carbono e posterior oxidação com ácido nítrico.

### 3.1.1.8 – Cinzas

GUIMARÃES (2006) mostrou que as cinzas são substâncias inorgânicas ocluídas nos poros do CA. São principalmente óxidos e em menor quantidade fosfatos, sulfatos, cloretos, carbonatos e silicatos de K, Na, Ca, Mg, Fe e Al, solúveis em água e em ácidos diluídos.

As cinzas são impurezas indesejáveis no CA que podem apresentar propriedades catalíticas durante o processo de ativação. O conteúdo de cinzas do CA é muito importante, principalmente na adsorção em soluções, pois dependendo do solvente usado, parte das cinzas pode ser extraída, contaminando e mudando o pH da solução. A quantidade e a composição das cinzas dependem da matéria

prima e das condições de produção do CA (KIKUCHI et al., 2006). As cinzas são detectadas através da análise do teor de cinzas, e podem ser removidas por tratamento com ácidos como HCl e HF (MEDEIROS, 2008).

RAMOS et al. (2009), trabalhando com o rejeito de grãos de café por defeitos PVA (preto, verde e ardido), na produção de carvão ativado, afirmam que o baixo teor de cinzas do material de partida (4,33 %) é um fator positivo para produção do mesmo, visto que a matéria mineral causa um efeito dielétrico sobre o processo de adsorção da água, devido ao caráter hidrofílico. Porém, após a pirólise e ativação, observou-se um elevado teor de cinzas (20 %) no carvão ativado com cloreto de zinco. Este fato pode influenciar de forma negativa na capacidade de adsorção dos materiais. O aumento do teor de cinzas pode estar relacionado ao método de ativação e ao fato de os compostos inorgânicos presentes no material de partida ficarem retidos (occlusos ou ligados ao material carbonáceo) após o processo de pirólise, não sendo lixiviados no processo de lavagem (Tabela 3.3).

**Tabela 3.3** - Análise elementar e teor de cinzas do precursor e do carvão ativado preparado por ativação com ZnCl<sub>2</sub>.

| Materiais            | C (%) | H (%) | N (%) | O* (%) | C/H  | Cinzas (%) |
|----------------------|-------|-------|-------|--------|------|------------|
| Defeito PVA          | 38,7  | 5,4   | 1,6   | 50,4   | 7,17 | 4,33       |
| CA ZnCl <sub>2</sub> | 66,98 | 3,53  | 1,9   | 27,59  | 18,9 | 20         |

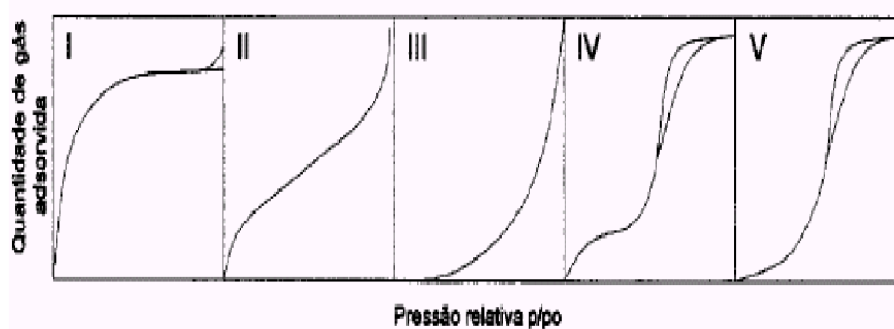
## 3.2 – Métodos de caracterizações dos catalisadores

### 3.2.1 – Caracterização textural

A caracterização da textura é fundamental para compreender o comportamento cinético do catalisador, e permite a determinação dos seguintes parâmetros: área específica (S), volume específico de poros (Vp), porosidade e distribuição de tamanhos de poros.

Dentre os diversos tratamentos matemáticos para compreensão das características texturais, o modelo de Langmuir considera apenas a formação de uma única camada sobre o adsorvente (LANGMUIR, 1918). Langmuir considerou também a possibilidade da formação de camadas múltiplas através do mecanismo de evaporação e condensação, porém a equação para a isoterma por ele derivada era muito complexa. Na década de 30, Brunauer, Emmett e Teller derivaram uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos. A equação, denominada BET, se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938).

O exame de numerosos resultados experimentais permitiu classificar as isotermas de equilíbrio de adsorção em cinco tipos característicos (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938) representados na figura 3.5



**Figuras 3.5** – Isotermas pela classificação de BET (CLAUDINO, 2003).

Cada tipo de isoterma está relacionado ao tipo de poro envolvido. A isoterma do tipo I está relacionada à adsorção em microporos, como é o caso de muitos carvões ativados e zeólitos. A isoterma do tipo II está relacionada à adsorção em sistemas não porosos ou macroporosos. A isoterma do tipo III ocorre quando a interação adsorbato-adsorvente é fraca. Na isoterma do tipo IV a dessorção não coincide com a adsorção (histerese), consequência da presença de finos capilares. Este fenômeno é comum na dessorção de vapores condensados em carvão ativado. Finalmente, isoterma do tipo V está relacionada a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938).

### 3.2.2.1 – Catalisador de paládio suportado em carvão ativado (Pd/C)

As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente ligadas à sua composição e método de preparação (FIGUEREDO, 2007).

A eficiência de um catalisador depende de muitos fatores, especialmente da natureza do material poroso utilizado como suporte e do precursor do catalisador (ROMANENKO et al., 2007). Eles afirmam que os materiais carbonáceos são de grande interesse para a preparação direta de catalisadores eficientes, devido a uma variedade de estruturas viáveis e das propriedades da superfície.

Os catalisadores metálicos, desde há muito tempo, são usualmente preparados como nanopartículas, dispersas em superfícies de materiais de áreas superficiais específicas elevadas e estáveis, tais como alumina, sílica ou carvão ativado (FERREIRA e RANGEL, 2009). Os catalisadores modernos de elevado desempenho são projetados para considerar a significativa contribuição do suporte e cuidadosamente sustentar partículas metálicas de dimensões nanométricas. É também conhecido que a atividade catalítica de partículas metálicas suportadas é fortemente dependente do seu tamanho e forma e, portanto, os catalisadores nanoestruturados são altamente ativos, uma vez que a maioria da superfície da partícula pode estar disponível para a reação (SOMORJAI e BORODKO, 2001).

Os catalisadores Pd/C são largamente utilizados em laboratórios de pesquisas e na indústria alimentícia (produção de margarina). Estes catalisadores apresentam uma elevada área superficial e são quimicamente estáveis em ambientes agressivos (OKAL e JANIÁK, 2009).

JEN et al. (2007); YU e PICKUP (2009); LIU et al. (2009) mostraram que os catalisadores Pd/C são amplamente utilizados na indústria para vários tipos de reações de hidrogenação catalítica em síntese orgânica, incluindo os compostos aromáticos.

Dentre as diversas rotas de produção de biodiesel de segunda geração, desenvolvidos até hoje, uma das que merece destaque é a desoxigenação de ácidos graxos, óleos e gorduras, com o emprego de catalisadores Pd/C.

SIMONOV et al. (2000) desenvolveram uma minuciosa revisão da preparação de catalisadores Pd/C com um enfoque diferenciado, por avaliar a formação dos sítios ativos a nível molecular. Eles evidenciam, em seus resultados, o caráter redutor do carvão no processo de deposição da fase metálica a partir do precursor  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , em solução aquosa. Segundo os autores a distribuição bimodal encontrada para os tamanhos de partículas de paládio comprovam que o carvão teria a capacidade de reduzir parcialmente o cátion metálico a  $\text{Pd}^0$ .

Segundo CIOLA (1981), a técnica de impregnação, apesar de muito empregada, têm como principal objeção produzir materiais não uniformes, devido à migração durante a evaporação, do material que estava dentro do poro para a superfície.

A impregnação seca consiste em impregnar o suporte com um volume de solução do componente ativo, aproximadamente igual ao volume de poros do suporte, evaporar o solvente e, em seguida, calcinar, a fim de decompor o sal, depositando assim a fase ativa em toda a superfície do suporte (interna e externa) (CIOLA, 1981).

As abordagens convencionais para o preparo do catalisador Pd/C são impregnação das soluções dos precursores de catalisador, bem como a sua adsorção ou deposição. O último parece ser o caminho mais conveniente para a produção do catalisador Pd/C através do controle do tamanho de partícula de paládio e distribuição através do grão de apoio (SIMAKOVA et al., 2008).

O estudo da síntese, caracterização e utilização de catalisadores Pd/C vem sendo desenvolvido de longa data. Neles destaca-se a necessidade de uma boa caracterização do suporte, tanto textural quanto quimicamente, pois, como se sabe, o carvão ativado é um suporte catalítico peculiar, por apresentar elevada área superficial, ampla distribuição de diâmetros de meso e microporos, baixa interação com a fase metálica, além de uma extensa diversidade de origens, minerais e vegetais (SIMONOV et al., 1988).

SIMONOV et al. (2000), estudando a preparação de catalisadores Pd/C, encontraram distribuições bimodais do diâmetro das partículas de paládio. Segundo eles, este fato seria devido à possibilidade de duas formas distintas de metal adsorvido sobre o suporte, na preparação dos catalisadores. Uma iônica,

responsável por partículas de maior diâmetro e outra metálica, com partículas altamente dispersas.

WANG e HSING (2002) adaptaram a metodologia de preparação de catalisadores homogêneos de paládio, através do uso de surfactantes como estabilizadores, contra a agregação de colóide, durante o processo de redução da fase metálica. Esta metodologia conseguiu estabilizar partículas metálicas de paládio, suportadas em carvão ativo com diâmetro médio entre 2 e 3 nm, sem aglomerados de partículas metálicas. Esta metodologia recebeu o nome de método da redução por álcool.

SPINACÉ et al. (2004) descreveram o método da redução por álcool para preparar dispersões coloidais de nanopartículas metálicas, apresentando tamanhos e distribuição bem uniformes. Este método apresenta vantagens, tais como: o procedimento é simples e reprodutível; as nanopartículas apresentam-se bem distribuídas; as dispersões coloidais das nanopartículas apresentam alta atividade catalítica e as dispersões obtidas são bastantes estáveis .

LIU et al. (2006), estudando células a combustível de ácido fórmico, prepararam catalisadores 30 % Pd/C e Pt/C, através da metodologia da redução por álcool. Em uma síntese típica deste grupo, 1 mL de solução  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{PdCl}_2$  era misturada com 25 mL de etilenoglicol e 0,25 mL de solução  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  de KOH, para uma massa de carvão de 0,04 g. Este material recebia tratamento hidrotermal por microondas durante 50 s, obtendo-se partículas metálicas da ordem de 5 nm.

Seguindo exatamente mesma metodologia anterior, CHENG et al. (2010) alcançaram diâmetros de partículas de paládio de 4,3 a 4,7 nm, na preparação de catalisadores 20 % Pd/C. Os autores enfatizam a necessidade de controle do pH da solução precursora, durante o procedimento de síntese na faixa de 10.

Muito recentemente, ALVAREZ et al. (2011), enfatizam a necessidade de controle do pH da solução precursora na preparação de catalisadores 20 % Pd/C, pelo método da redução por álcool. Segundo os resultados destes autores, a variação do diâmetro de partícula entre catalisadores sintetizados sem controle de pH e catalisadores com soluções precursoras com pH da solução de  $\text{PdCl}_2$  entre 10 e 13 nm é de 10,7 nm para 5,7 nm. Os autores concluem que a redução do sal precursor de paládio é fortemente influenciada pelo pH da mistura reacional.

O primeiro mecanismo proposto para a metodologia de síntese por redução por álcool foi apresentado por CARROLL et al. (2011) na preparação de nanopartículas de cobre e níquel, em um estudo teórico experimental. Muito embora o mecanismo proposto tenha sido desenvolvido para outros metais que não o paládio, estes autores enfatizam que a etapa inicial da redução metálica ocorreria por uma transferência de carga da hidroxila do meio reacional, evidenciando a importância do pH básico da solução precursora.

### **3.2.2.2 – Caracterização dos catalisadores**

A caracterização dos catalisadores é fundamental para poder explicar e prever algumas das suas principais propriedades: atividade, seletividade e estabilidade.

### **3.2.2.3 – Caracterização textural**

LESTARI et al. (2008) determinaram a área superficial específica dos catalisadores Pd/C para desoxigenação catalítica do ácido esteárico através da técnica de adsorção de nitrogênio usando a equação de BET. Estes catalisadores apresentaram elevadas áreas superficiais específicas, que variaram de 875 a 1420  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  e elevados volumes relativos de microporos. As vantagens destes catalisadores são que os mesmos apresentaram alta área superficial específica, capacidade de adsorção, alta resistência mecânica, estabilidade química e térmica, alta pureza e uma distribuição de tamanhos de poros controlável.

SHAOYONG et al. (2009) mostram que esta técnica permite determinar através da isoterma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K, usando o método de BET, a área superficial específica, o volume específico de poros, porosidade e a distribuição de tamanhos de poros dos catalisadores Pd/C para a remoção de oxileno. Estes parâmetros são importantes para a capacidade de adsorção e atividade catalítica destes catalisadores. Em seus resultados experimentais o catalisador apresentou uma área superficial específica igual a 321,4  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , o volume



de microporos  $0,074 \text{ ml.g}^{-1}$ , volume total de poros  $0,345 \text{ ml.g}^{-1}$  e diâmetro médio de poros igual a  $4,313 \text{ nm}$ .

#### **3.2.2.4 - Microscópio eletrônico (MEV) com fonte de emissão de campo.**

A utilização da microscopia eletrônica de varredura permite observar as características morfológicas dos catalisadores. As micrografias permitem visualizar as modificações da estrutura do precursor após o processo de pirólise e o aparecimento de uma superfície irregular e porosa com poros em formatos variados (SOARES e SARON, 2010).

O microscópio eletrônico pode mostrar a morfologia da superfície dos catalisadores metálicos, bem como o diâmetro médio das partículas e a distribuição de tamanho das mesmas. O FEG possibilita a observação e a caracterização de diferentes tipos de materiais em alta definição, com uma resolução específica a cada análise, sendo possível caracterizá-los do ponto de vista de sua morfologia, sua organização e sua composição química (GAI e BOYES, 2003).

Através das imagens típicas dos catalisadores Pd/C LIU et al. (2009) identificaram uma dispersão uniforme e elevada de partículas do metal sobre a superfície do carbono, com diâmetro médio de  $4,1\text{-}4,8 \text{ nm}$ .

#### **3.2.2.5 – Determinação de área metálica por quimissorção de $\text{H}_2$**

A quimissorção se caracteriza por um forte grau de interação entre as moléculas do gás e a superfície do sólido. Os valores das entalpias de quimissorção equivalem aos de uma reação química ( $10 \text{ a } 100 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ ) e ocorrem em temperaturas maiores que o ponto de ebulição do gás adsorvido. Dependendo do tipo de gás e do tipo de metal, a quimissorção pode ser (BARRICHELLO e FARO, 1995; SILVA et al., 2008):

- Dissociativa – que pode ser exemplificada quando ocorre a adsorção da molécula de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) sobre Pd resultando em duas ligações Pd-H;
- Associativa – ocorre quando a molécula adsorvida mantém a sua integridade, como por exemplo, a adsorção de monóxido de carbono (CO) em paládio;

Segundo CÓNUL, (2007) a quimissorção tem um papel fundamental como técnica de caracterização de catalisadores, já que permite determinar importantes parâmetros, tais como a dispersão da fase ativa na superfície do suporte e o tamanho das partículas metálicas. No caso do Pd, a molécula sonda mais utilizada para estudos de quimissorção é o H<sub>2</sub>, apesar de ter tendências de formar hidreto. Para este metal é considerado que um átomo de hidrogênio se adsorve sobre um átomo de paládio.

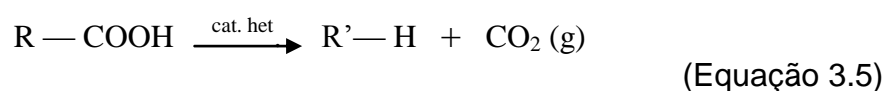
### 3.3 – Reação de desoxigenação de ácido graxo para obtenção de biodiesel

A grande vantagem da reação de desoxigenação de ácidos graxos é que o produto final das reações é composto por uma mistura de hidrocarbonetos, muito semelhantes ao diesel de origem fóssil. A ausência de oxigênio nas moléculas de biodiesel de segunda geração representa um aumento na capacidade calorífica de 9 a 13 % (LESTARI et al., (2008).

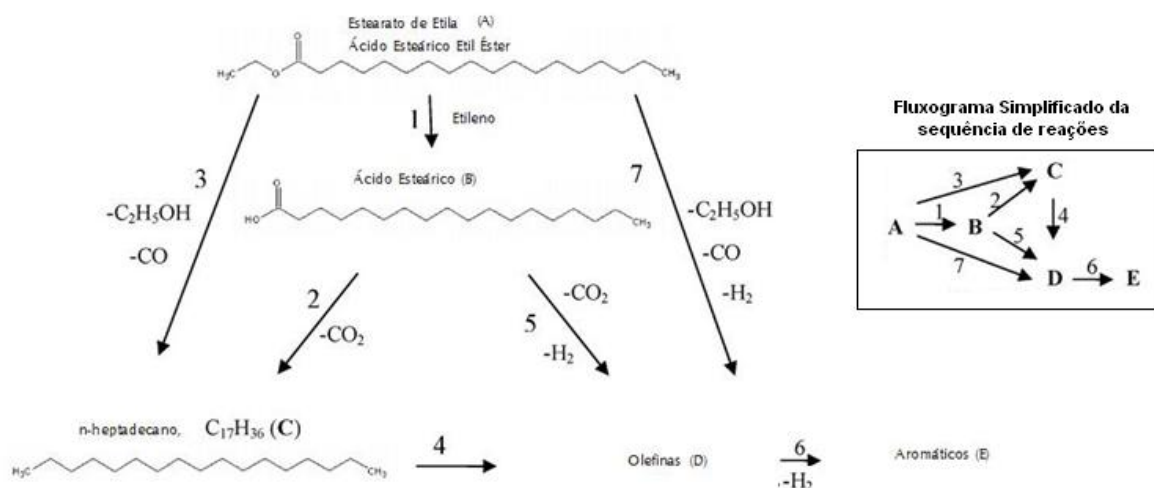
SNARE et al. (2006) realizaram a descarboxilação do ácido esteárico para a produção de biodiesel em fase gasosa sobre os catalisadores Pd/SiO<sub>2</sub> e Ni/SiO<sub>2</sub>. Os resultados experimentais mostraram que o catalisador Pd/SiO<sub>2</sub> apresentou maior rendimento na descarboxilação dos ácidos heptanóico e octanóico (98 % e 97 % respectivamente) do que o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub> ( 26 % e 64 %, respectivamente).

Os mesmos autores estudaram os mecanismos de reações envolvendo moléculas modelo como o estearato de etila e o ácido esteárico na descarboxilação, em fase líquida, em uma larga faixa de temperatura e pressão (SNARE et al. 2007a). Os principais parâmetros cinéticos foram determinados e a modelagem cinética do mecanismo de reação proposto foi realizada com sucesso.

SNARE et al. (2007a) mostram que a produção de um biodiesel desoxigenado envolve a remoção do grupo carboxila do ácido graxo através de dióxido de carbono e/ou da liberação do monóxido de carbono, produzindo assim um hidrocarboneto linear originário do grupo alquila de ácidos graxos (geralmente C<sub>6</sub> – C<sub>22</sub>). A descarboxilação catalítica de ácidos graxos é mostrada na (Equação 3.5):



A Figura 3.6 mostra a representação esquemática da descarboxilação do estereato de etila e do ácido esteárico com formação do produto desejado, o n-heptadecano ( $C_{17}H_{36}$ ).



**Figura 3.6** – Esquema simplificado da reação de desoxigenação do estereato de etila para produção de diesel ( Adaptado de SNARE et al., 2007a).

A parafina produzida é, no entanto, simultaneamente desidrogenada para olefinas insaturadas (D) e aromáticos (E) (reações 4 e 6 respectivamente). Além disso, foi também identificada a formação direta de parafina a partir de ésteres de ácidos graxos (reação 3). A formação de olefinas pode ser tanto através da parafina quanto a partir de ácido graxo saturado e/ou éster de ácidos graxos (reação 5).

A descarboxilação térmica do ácido esteárico foi investigada a 300 °C, em dodecano, sob atmosfera inerte a uma pressão de 6 bar. A descarboxilação inicial apresentou uma taxa baixa,  $0,015 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$  e a conversão em 360 minutos foi de 5 %. Os principais produtos foram isômeros insaturados  $C_{17}$ , com uma seletividade de 51 %, enquanto que a seletividade do n-heptadecano foi 7 % (SNARE et al., 2007b). As taxas de reação inicial da descarboxilação do ácido esteárico aumentaram linearmente com a massa do catalisador.

A desoxigenação catalítica foi bem sucedida quando realizada sob gás inerte ou hidrogênio, em um reator semi batelada, com temperaturas entre 300-360 °C e pressão de 6-40 bar, respectivamente. Uma vez que os principais gases do produto são o dióxido de carbono e monóxido de carbono, o uso do reator ajuda a manter a

atividade catalítica elevada, devido a purga dos gases do produto formado (LESTARI et al., 2008). Os mesmos autores comprovaram que os catalisadores Pd/C e Pt/C são os mais ativos e seletivos para esta reação. Normalmente a reação tem sido estudada na presença de um solvente (dodecano) e a fase líquida principal do produto tem sido n-heptadecano. Além disso, uma menor quantidade de produtos insaturados C<sub>17</sub> foi formado e o rendimento do produto principal foi de 95 % no total de conversão do ácido esteárico (MYLLYOJA et al., 2008; SIMAKOV et al., 2009).

Avaliação semelhante com o ácido palmítico indicou que as taxas de descarboxilação dos diferentes reagentes independem do tamanho da cadeia de carbono dos ácidos graxos (LESTARI et al., 2009).

SIMAKOV et al. (2009) comprovaram o efeito da dispersão metálica sobre a taxa da reação de descarboxilação em fase líquida. Observou-se um tamanho ótimo de partículas de paládio, em função da atividade catalítica, que não foi coincidente com o menor diâmetro. Alegou-se então, que na amostra de catalisador mais disperso, com partículas com diâmetro médio de 1,5 nm, ocorreriam interações fortes entre fase metálica e suporte, resultando em mudanças na estrutura do paládio.

SIMAKOVA et al. (2010) realizaram o estudo da descarboxilação do ácido esteárico, utilizando o catalisador 1 % Pd/C com temperatura de 300 °C, em dodecano sob atmosfera de argônio e pressão total de 17 bar. Nessas condições o catalisador apresentou uma conversão de 93 % após 150 minutos, com uma área específica de 331 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, diâmetro médio das partículas de Pd igual a 27 nm e dispersão metálica de 40 %.

As principais reações propostas para a transformação dos ácidos carboxílicos são a descarboxilação (Equação 3.5) e a descarbonilação (Equação 3.6). Na reação de descarboxilação são formados alcanos e dióxido de carbono. Na reação de descarbonilação são formados alcenos, água e monóxido de carbono (RIBEIRO, 2006; IMMER et al., 2010a).



(Equação 3.6)

# **Capítulo IV**

## **Procedimiento Experimental**

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 – Reagentes e Matérias primas

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão apresentados na Tabela 4.1.

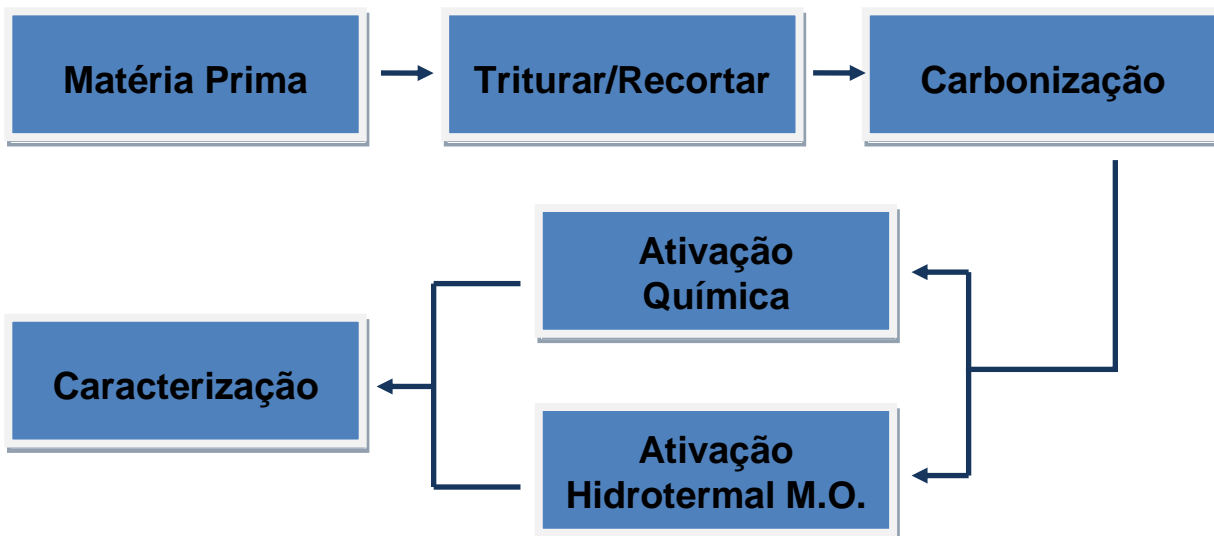
**Tabela 4.1 – Reagentes e gases utilizados na parte experimental**

| Reagentes                                     | Fórmula Química   | Marca         | Pureza (%) |
|---|---|---------------|------------|
| Ácido Clorídrico                              | HCl   | Vetec         | 31,0       |
| Ácido Nítrico                                 | HNO <sub>3</sub>  | Vetec         | 25,0       |
| Ácido Bórico                                  | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                  | Vetec         | PA         |
| Ar Sintético                                  | O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>                                  | White Martins | UP         |
| Ácido Esteárico                               | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>                  | Aldrich       | 95,0       |
| Bicarbonato de Sódio                          | NaHCO <sub>3</sub>  | Vetec         | 39,0       |
| BSTFA (N,O-bis-trimetilsililtrifluoracetamia) | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> NOSi <sub>2</sub> | Aldrich       | PA         |
| Carbonato de Sódio                            | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                 | Vetec         | 42,0       |
| Cloreto de Paládio                            | PdCl <sub>2</sub>   | Merck         | PA         |
| Decano  | C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>                                 | Aldrich       | PA         |
| Etileno glicol                                | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>                    | Vetec         | PA         |
| Fenofaleína                                   | C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>                  | -             | -          |
| Hidróxido de Sódio                            | NaOH  | Vetec         | 19,0       |
| Nitrogênio Gasoso                             | N <sub>2</sub>  | White Martins | UP         |
| Hidrogênio Gasoso                             | H <sub>2</sub>  | White Martins | UP         |
| Piridina                                      | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N                                 | Aldrich       | PA         |

Neste trabalho, utilizou-se como matéria prima o endocarpo de coco da baía e a bainha da palmeira de manila. O primeiro tem sido largamente estudado em diversas instituições de pesquisa do nordeste. Já a bainha da palmeira de manila é um material que, até onde foi pesquisado, não apresenta resultados de sua utilização na produção de carvão na literatura, muito embora tenha características interessantes como a possibilidade de formação de um carvão com maior quantidade de mesoporos.

## 4.2 – Produção dos carvões ativados

Todos os carvões ativados foram produzidos no Laboratório de Carvão Ativado, do Departamento de Tecnologia Mecânica, Centro de Tecnologia da UFPB. A Figura 4.1 apresenta esquematicamente a metodologia empregada na produção dos supores carbonáceos.



**Figura 4.1** – Fluxograma com a representação esquemática da produção do carvão ativado.

### 4.2.1 – Processo de carbonização

As amostras foram carbonizadas em um reator tubular de leito fixo, com um forno elétrico rotativo CHINO, acoplado a uma caldeira elétrica (Figura 4.2). Este forno permite o estabelecimento de programas de pirólise e de ativação física. Nesses programas é possível definir os perfis de temperaturas requeridos, em função do tempo, bem como a razão de aquecimento desejada. Encontra-se acoplado a este forno um recipiente “dewar”, contendo nitrogênio gasoso, a partir do qual um fluxo de  $80 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  é liberado para manter uma atmosfera inerte no interior do reator.



**Figura 4.2** – Forno elétrico rotativo, caldeira e dewar de nitrogênio

Para a carbonização dos CAs, foram aplicados dois programas de pirólise. No caso do CAE (carvão de endocarpo do coco da baía) utilizou-se uma temperatura de carbonização de 900 °C, uma razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e um tempo de residência de 40 minutos, ou seja, o período no qual a amostra permanece exposta na temperatura máxima de carbonização. Para o CAB (carvão da bainha da palmeira de manila), foi utilizado um programa com a mesma taxa de aquecimento, porém empregou-se uma temperatura de carbonização de 700 °C e tempo de residência de 20 minutos. Utilizou-se como gás oxidante o vapor d'água, a 110 °C, gerado em uma caldeira, acoplada ao forno rotativo, com uma vazão de 0,8 Kg.h<sup>-1</sup>, conforme trabalhos já realizados no LCA (MEDEIROS, 2008).

A carbonização do endocarpo do coco da baía a 900 °C e da bainha da palmeira de Manila a 700 °C foram baseados em trabalhos realizados no LCA. No caso do endocarpo do coco da baía existem alguns trabalhos na literatura, enquanto para a bainha da palmeira de manila baseou-se na carbonização do bagaço da cana-de-açúcar, que apresentam propriedades semelhantes (MEDEIROS, 2008; GUIMARÃES, 2008).



#### **4.2.2.1 – Ativação química**

Para a produção do carvão ativado quimicamente, o preparo se deu pela impregnação da matéria prima com o ácido nítrico ( $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) como agente oxidante. Uma massa de 10 g do endocarpo do coco da baía (CAE) foi misturada com 100 mL de ácido nítrico, em um becker. A mistura foi aquecida a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 1 hora em uma chapa de aquecimento, sendo, em seguida, filtrado e lavado com água destilada até pH 6,0. O carvão resultante da mistura foi levado à estufa por 4 horas a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . O mesmo procedimento foi realizado para o carvão da bainha da palmeira de manila (CAB).

#### **4.2.2.2 – Ativação hidrotermal**

As condições de temperatura e tempo de exposição às microondas foram determinadas após uma avaliação prévia realizada com o carvão do endocarpo do coco da baía (CAE). Nesta avaliação a temperatura foi variada entre  $50$  e  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e o tempo de exposição entre 1 e 10 minutos. A condição de 2 minutos a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  foi aquela em que se observou maior modificação química da superfície deste carvão. Observou-se que a ativação por microondas foi responsável pelo aumento da estrutura mesoporosa, com significativa diminuição da estrutura microporosa (FERNANDES et al., 2010).

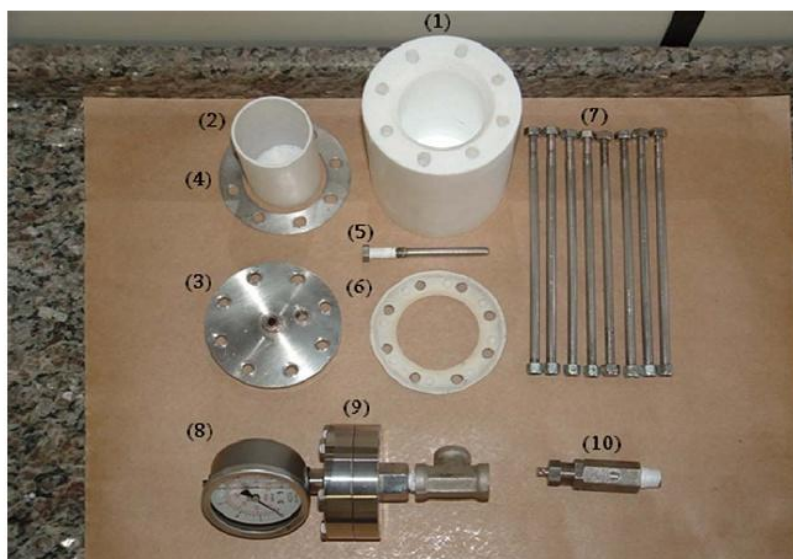
Inicialmente as amostras foram preparadas dissolvendo-se 3 g do CA em 35 mL de ácido nítrico ( $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ). A mistura foi transferida para um reator de teflon sendo hermeticamente fechado e em seguida levado ao forno hidrotermal de microondas doméstico. A reação foi realizada a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 minutos, com razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ , sob a pressão de aproximadamente  $3 \text{ Kg}/\text{cm}^3$ . Posteriormente, centrifugou-se a mistura por quatro vezes, lavando com água destilada até pH 6,0. Em seguida colocou-se o adsorvente em uma estufa por 4 horas a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , para posterior caracterização. Os carvões ativados por microondas foram denominados: CAE MW e CAB MW.

A ativação foi realizada em um microondas doméstico de marca PANASONIC (modelo NN-ST357WRPK, 2.45 GHz e potência máxima de 800 W) sendo este

adaptado a um reator em teflon, para o processamento hidrotermal. As Figuras 4.3 e 4.4 mostram o sistema de tratamento hidrotermal por micro-ondas utilizado.



**Figura 4.3** – Microondas hidrotermal adaptado a partir de um microondas doméstico e seu reator (OLIVEIRA, 2009).



**FIGURA 4.4** – Peças utilizadas no sistema hidrotermal em microondas. (1) reator de teflon, (2) copo de teflon, (3) tampa de aço inox, (4) protetor inferior de aço inox, (5) adaptador para o termopar, (6) vedador de teflon, (7) parafusos de encaixe, (8) e (9) manômetro e (10) válvula de segurança (OLIVEIRA, 2009).

#### 4.2.2.3 – Técnicas de caracterização dos carvões ativados

Para cada amostra de carvão ativado obtido, foram realizadas as caracterizações texturais por isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>, a 77 K. Outras propriedades físico-químicas determinadas foram: o ponto de carga zero e o teor de cinzas. A natureza química das superfícies dos carvões foi investigada por titulação de Boehm para quantificação dos grupos funcionais ácidos e básicos, e espectroscopia na região do infravermelho. Também foram realizadas análises de fluorescência de raios-X.

#### 4.2.2.4 – Caracterização da superfície dos carvões ativados

Todos os CAs produzidos foram submetidos a análises em um equipamento de medida automática de área superficial, da marca Bel Japan, modelo BELSORP mini II, através de isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>, a temperatura de 77 K. (Figura 4.5). As amostras inicialmente foram degaseificadas com pré-tratamento a 200 °C, sob fluxo de nitrogênio, por 2 horas, para perder umidade e outros contaminantes, sendo em seguida realizada a sua análise.

A área superficial e volume de microporos foram calculados pelo método *t*-plot, e a área e o volume de mesoporos e distribuição do tamanho dos poros por BJH. Os valores de área superficial específica total foram determinados, tanto por BET, como por Langmuir.

A equação de Langmuir é usada para quantificações no caso de adsorção física tanto de gases quanto de líquidos em sólidos porosos, considerando que há apenas a formação de uma monocamada adsorvida. A equação de Langmuir (Equação 4.1) é obtida através do estabelecimento do equilíbrio de adsorção e dessorção.

$$q = \frac{q_{\text{máx}} K P}{1 + K P} \quad (\text{Equação 4.1})$$

Onde *q* é a quantidade adsorvida (mmol.g<sup>-1</sup>), *q*<sub>máx</sub> é a capacidade máxima adsorvida (mmol.g<sup>-1</sup>), *K* é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (bar<sup>-1</sup>) e *P* é a pressão de equilíbrio (bar) (MOURA et al., 2005).

No modelo proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BET), considera-se que a adsorção possa ocorrer em várias camadas. A teoria de BET é uma ampliação do tratamento de Langmuir, para englobar também a adsorção de multicamadas sobre superfícies sólidas não-porosas. A equação de BET é geralmente escrita sob a forma:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V} \frac{P}{P_0}$$

(Equação. 4.2)

A equação (Eq. 4.2) de BET foi proposta para a adsorção em sólidos não-porosos. Entretanto, em determinadas situações (quando a relação  $P/P_0$  é menor que 0,3) ela pode ser utilizada para sólidos porosos (PEREIRA, 2005; BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938).

A distribuição de tamanhos ou de volumes de poro em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O fenômeno de condensação capilar pode ser utilizado na determinação da distribuição do tamanho de poros na faixa mesoporosa desde que alguma função matemática correlacione o tamanho de poro com a pressão de condensação. A relação mais utilizada para esse fim é a equação de Kelvin (Equação 4.3) (TEXEIRA et al., 2001):

$$\ln(P/P_0) = -(2\gamma M_v \cos\theta / R T r_m)$$

(Equação 4.3)

onde:  $P$  = pressão crítica de condensação;  $\gamma$  = tensão superficial do líquido;  $M_v$  = volume molar do adsorvato;  $\theta$  = ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada;  $r_m$  = raio de curvatura médio do menisco do líquido.

Normalmente, o valor mínimo de diâmetro onde ocorre a condensação capilar está em torno de 10 Å, limite este verificado experimentalmente. O limite máximo de aplicação da equação de Kelvin é da ordem de 250 Å, determinado pela dificuldade

em se medir experimentalmente decréscimos muito pequenos da pressão de vapor (TEXEIRA et al., 2001).

Em 1951, Barrett, Joyner e Halenda propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição dos tamanhos de poro. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para  $P/P_0$  igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95 % da pressão de saturação (BARRETT et.al., 1951; TEXEIRA et al., 2001).

A literatura evidencia que o método de BET apresenta desvios consideráveis quando aplicado a materiais microporosos (GREGG e SING, 1982). Sua aplicabilidade fica condicionada a trabalhar-se em uma faixa de pressão relativa baixa, além de se procurar alcançar um coeficiente de correlação superior a 0,9998 e valores de coeficiente angular positivos. Mesmo assim os resultados encontrados são considerados aproximados.



**Figura 4.5** – Equipamento de medida automática de área superficial marca Bel Japan, modelo BELSORP mini II.

#### **4.2.2.5 – Ponto de carga zero (PCZ)**

Foram preparadas soluções  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaOH e HCl, e estas foram utilizadas na preparação de uma sequência de soluções com valores de pH no intervalo de 2,0 a 11,0, com variação de aproximadamente uma unidade entre um valor e outro. Amostras dos CAs com 0,11 g foram misturadas com 7,0 mL das

soluções com diferentes valores de pH inicial. Os tubos de ensaios foram agitados durante um período de uma hora a temperatura ambiente. A seguir, fez-se a medição do pH de cada amostra. O pH final foi medido e construído o gráfico, colocando-se o pH final versus o pH inicial. O pH do ponto de carga zero é aquele em que o pH se estabiliza, ou seja, exibe repetidamente o mesmo pH, por uma determinada faixa (GUILARDUCI et al., 2006).

As análises foram realizadas em um pH-metro digital WTW pH 330i, Digimed, com exatidão  $\pm 0,02$  pH, acoplado a eletrodo combinado de membrana de vidro.

#### **4.2.2.6 – Determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões por titulação de Boehm**

Os grupos funcionais presentes nas superfícies dos carvões ativados foram determinados pelo método de Boehm e por espectroscopia na região do infravermelho.

#### **4.2.2.7 – Determinação dos grupos ácidos pelo método de Boehm**

Foram preparadas soluções padrão das bases: hidróxido de sódio, carbonato de sódio e bicarbonato de sódio, todas a  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Também foi preparada solução padrão de ácido clorídrico  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Adicionou-se em 3 erlenmeyers de 250 mL, 0,25 g de carvão em pó e 30 mL de uma das bases. As misturas de CA e solução de base foram fechadas e colocadas sob agitação, por 24 horas à temperatura ambiente. Após filtração da mistura, uma alíquota de 10 mL do filtrado foi misturada com excesso de 15 mL da solução de HCl e titulada por retorno com solução padrão de NaOH  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , usando-se o indicador fenolftaleína. Foi também executado um teste em branco (sem adição do adsorvente) (BOEHM, 1994; MEDEIROS, 2008; GUIMARÃES, 2008).

A quantidade de grupo ácido em termos de miliequivalente (mEq) foi determinada a partir da diferença do volume de solução de NaOH gasto na titulação da amostra e do branco.

A quantidade de grupos carboxílicos foi dada pelo valor calculado a partir da reação com o bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos lactônicos foi encontrada a partir da diferença entre a quantidade de grupos determinados na reação com carbonato de sódio e com bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos fenólicos foi dada pela diferença entre a quantidade de grupos encontrada na titulação da reação com hidróxido de sódio, carbonato de sódio e bicarbonato de sódio (BOEHM, 1994; MEDEIROS, 2008; GUIMARÃES, 2008).

#### **4.2.2.8 – Determinação dos grupos básicos pelo método de Boehm**

Pesou-se analiticamente 0,25 g de cada amostra do CA e transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL, junto com 30 mL da solução padrão do HCl 0,10 mol.L<sup>-1</sup>. O erlenmeyer foi fechado e colocado em agitação por 24 horas, à temperatura ambiente, sendo em seguida filtrada. Alíquotas de 10 mL do filtrado foram misturadas com 15 mL da solução padrão de NaOH 0,10 mol.L<sup>-1</sup>. O excesso de NaOH foi titulado com solução 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, usando-se fenolftaleína como indicador, para se determinar a quantidade de grupos básicos, por grama de carvão, em termos de mEq.g<sup>-1</sup>. Foi também executado o teste em branco (sem adição do adsorvente). Assim, a diferença do volume de HCl consumido na titulação do branco pela amostra foi convertido em miliequivalentes de base neutralizada pelo ácido padrão por grama de carvão (BOEHM, 1994; MEDEIROS, 2008; GUIMARÃES, 2008).

#### **4.2.2.9 – Espectroscopia na região do infravermelho**

As análises de infravermelho foram realizadas em espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR), modelo IRPrestige-21– SHIMADZU, no laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Para esta análise, foram preparadas pastilhas, sendo as amostras prensadas mantendo-se uma razão 1:100 entre a massa do carvão e do brometo de potássio (KBr).

#### 4.2.2.10 – Fluorescência de raios-X (FRX)

A análise de fluorescência de raios-X foi realizada em um equipamento, modelo LAB CENTER XRF-1800, da Shimadzu, no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Esta técnica mostra a composição química (% em massa) dos elementos presentes no CA. Para o preparo das amostras, utilizou-se uma pastilha prensada de ácido bórico e em seguida colocou-se, sob a pastilha, a amostra, e seguido de nova prensagem.

#### 4.2.2.11 – Cinzas

Para a determinação do teor de cinzas, utilizou-se técnica gravimétrica, que se baseia na determinação da perda do peso do material, submetido a calcinação, segundo o procedimento da JIS (Japanese Industrial Standard). Pesaram-se 1 g de cada amostra de CA em barcas de porcelana, previamente zeradas. A seguir, a barca foi levada a um forno elétrico e aquecido a 900 °C durante uma hora. Após o resfriamento da amostra, em dessecador, pesou-se a barca com o resíduo em uma balança analítica e determinou-se o teor de cinzas a partir da massa residual, com a Equação (4.4):

$$C_z = \left( \frac{M_r}{M_c} \right) * 100$$

(Equação 4.4)

Sendo:

$C_z$  = Teor de cinzas da amostra (%)

$M_r$  = Massa residual da calcinação (g)

$M_c$  = Massa de carvão ativado (g)

### 4.3 – Métodos de preparação dos catalisadores

Os catalisadores Pd/C foram preparados por dois métodos: impregnação seca e redução por álcool, usando como precursor o cloreto de paládio II ( $\text{PdCl}_2$ ), em massa suficiente para se obter um teor metálico igual a 2 % (m/m).



A impregnação seca (também conhecida como impregnação incipiente) baseia-se na preparação de uma solução do precursor metálico, em volume exatamente igual ou levemente inferior, ao volume de poros do suporte utilizado. Desta forma, em função do efeito de capilaridade, garante-se que a solução do precursor terá capacidade de ser absorvida preferencialmente no interior da estrutura porosa do suporte (CIOLA, 1981).

Na preparação por impregnação seca, misturou-se 0,15 g de  $\text{PdCl}_2$  com 1,0 mL de solução  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl, em um becker de 50 mL. Esta solução foi aquecida, sob agitação em uma placa de aquecimento, até evaporação completa. Posteriormente o sólido foi redissolvido, por duas vezes. Numa primeira foram utilizados 4,0 mL de água destilada e em uma segunda vez, um volume de água destilada aproximadamente igual ao volume de poros para cada amostra de carvão.

Este processo utilizando duas secagens consecutivas tem por finalidade minimizar a quantidade de cloreto no catalisador preparado, uma vez que o mesmo é eliminado por evaporação.

O suporte carbonáceo foi seco em estufa a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas, de forma a garantir a desobstrução de sua estrutura porosa e com isto aumentar o efeito de capilaridade sobre a solução do precursor metálico.

Esta solução foi adicionada gota a gota a 4,0 g do suporte, em um almofariz, sob agitação, evitando-se que o carvão apresentasse aparência úmida, conforme preconiza a metodologia. Quando o material apresentou aparência úmida, antes da aplicação de todo o volume da solução de  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , o sólido foi levado para secagem em estufa, por no máximo 30 minutos e após resfriamento deu-se sequência ao processo de impregnação. Em seguida levou-se o catalisador para calcinar por 2 horas a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  em uma mufla. Os catalisadores preparados por este método foram: SMWDI, SACDI, EMWDI e EACDI.

Na impregnação de redução por álcool, inicialmente colocou-se 0,03 g de  $\text{PdCl}_2$  dissolvido em 4,0 mL de HCl  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  em um becker de 50 mL, em uma chapa com aquecimento a temperatura controlada. Em seguida fez-se duas diluições com 4,0 mL de água destilada em aquecimento, esperando a solução secar, a fim de eliminar o excesso de cloreto presente na solução.

Pesou-se analiticamente 0,8 g do suporte e adicionou-se 0,5 mL de KOH  $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$  (para tornar o meio básico) e em seguida acrescentou-se 50 mL de etileno

glicol (solvente e agente redutor) em um balão de 250 mL. Posteriormente, adicionou-se ao balão a solução de  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  preparada inicialmente e realizou-se uma agitação por ultrassom, por 5 minutos para mistura mais eficiente.

A mistura resultante foi submetida a um refluxo por 3 horas com agitação a temperatura controlada de 80 °C e, em seguida fez-se uma passivação com ar sintético em agitação por 3 horas a 80 °C.

Ao final do processo, o sólido resultante foi lavado, filtrado e seco em um dessecador por 48 a 72 horas a temperatura ambiente e armazenado. Os catalisadores impregnados por redução por álcool foram: SMWAR, SACAR, EMWAR e EACAR.

#### **4.3.1 – Técnicas de caracterização dos catalisadores**

##### **4.3.3.1 – Caracterização textural**

A área superficial dos catalisadores, após a impregnação com o metal de interesse, foi determinada através da adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K de forma semelhante à metodologia empregada na análise dos suportes.

##### **4.3.3.2 – Espectroscopia na região do infravermelho**

As amostras foram submetidas a análises em espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR), modelo IRPrestige-21 – SHIMADZU, ver figura 4.6, no laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). O procedimento de análise foi semelhante ao empregado na análise dos suportes catalíticos.

##### **4.3.3.3 – Determinação de área metálica por quimissorção de $\text{H}_2$**

As análises de quimissorção foram feitas no equipamento da micromeritics ASAP-2020, no NUCAT/COPPE/UFRJ. O catalisador foi reduzido com fluxo constante de  $\text{H}_2$  puro, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 2 °C.min<sup>-1</sup> e temperatura final de redução de 400 °C. Foram realizadas isoterma de  $\text{H}_2$  a 70 °C com pontos de pressão de 50, 80, 100, 120, 160, 200, 250, 300, 350, 400, 500 e 600 mmHg.

#### **4.3.3.4 – Microscópio eletrônico (MEV) com emissão de campo (FE-SEM).**

Na microscopia eletrônica de varredura, a região analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons e como resultado da sua interação com a amostra, uma série de radiações são emitidas como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-x, etc. Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários (SE) e os retroespalhados (BSE). Os sinais SE fornecem imagem de topografia e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os sinais BSE, resultado das informações geradas pelos elétrons retroespalhados, fornecem a imagem característica da variação da composição do material (SOARES e SARON, 2010).

Caracterizações por FE-SEM também foram realizadas para o estudo mais minucioso da morfologia das partículas. As medidas foram realizadas utilizando um microscópio FEG-VP Zeiss Supra 35, operando entre 1 a 7.00 kV, no CMDMC/LIEC/UFSCar, em que foram obtidas imagens que proporcionam informações a respeito da morfologia e tamanho das partículas nas amostras. A resolução deste microscópio pode alcançar a ordem de 1 a 2 nm.

A determinação do diâmetro de partícula do metal depositado sob o suporte catalítico foi feita através das micrografias obtidas do FE-SEM, utilizando-se um software analítico (analisador de imagens) soff imaging System gmbh, do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da UFPB.

#### **4.4 – Avaliação catalítica**

A reação de descarboxilação do ácido esteárico foi realizada no Laboratório de Materiais e Combustíveis – LACOM, da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, em um Reator Parr (300 ml) modelo 4561. Utilizou-se uma taxa de aquecimento igual a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , até uma temperatura de reação de  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com pressão autógena final do reator variando de 306 - 328 psi. O tempo total de reação foi de 6 horas.

Inicialmente pesou-se 0,1 g do catalisador e colocou-se no reator para o processo de redução. A redução do catalisador ocorreu sob a temperatura de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  durante 2 horas e fluxo constante de gás hidrogênio de  $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , a pressão ambiente. Após a redução, o catalisador ativado foi coberto com 100 mL do solvente decano sob fluxo de gás hidrogênio para

proteger o catalisador do ar atmosférico evitando a passivação do mesmo e em seguida adicionou-se 1,4216 g do ácido esteárico (0,005 mol) no reator. Pressurizou-se o reator com gás hidrogênio até a pressão inicial de 16 psi. Imediatamente a agitação foi ligada e ajustada a 770 rpm. Quando a temperatura de 350 °C foi alcançada, iniciou-se a contagem de tempo de reação. Alíquotas de 1,0 mL foram retiradas em tempos determinados (1, 2, 3, 4 e 6 h), utilizando-se a válvula de retirada de amostra líquida.

Os testes catalíticos das amostras EMWAR e EACAR foram realizados com tempos de reação menores, em função de problemas técnicos no sistema reacional. Para estes ensaios, no lugar de amostras com 1, 2, 3, 4 e 6 horas foi realizada amostragem com 1, 2 e 4 horas.

Foram realizados dois tipos de testes em branco. No primeiro avaliou-se a possibilidade de desoxigenação térmica. Neste caso o procedimento foi semelhante ao descrito anteriormente, sem a adição de catalisador. No segundo foram avaliadas as atividades catalíticas dos suportes.

As amostras para as análises cromatográficas foram sililadas a fim de permitir a detecção do ácido esteárico no cromatógrafo a gás conforme procedimento detalhado por SNARE et al. (2005). Para este procedimento, misturou-se uma alíquota de 1,0 mL do produto da reação, com 3,0 µl de piridina (catalisador) e fez-se a sililação com 60 µl de BSTFA, sob aquecimento em banho-maria a 60 °C por 30 minutos em um becker de 3,0 mL. Em seguida preparou-se a solução do padrão interno para ser injetada no cromatógrafo gasoso utilizando aproximadamente 500 mg da solução sililada com 3,0 mg do hexadecano utilizado como padrão cromatográfico para as análises.

Os produtos da reação foram analisados no Laboratório de Materiais e Combustíveis – LACOM, da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, em um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa, modelo GC/MS – QP 2010 – SHIMADZU. A coluna utilizada foi a RTx-1 de 60 m.

Foi injetado 1 µl da amostra no GC com injetor split = 1:100 e velocidade linear média do gás hélio (gás de arraste) de 45 cm.s<sup>-1</sup>. A temperatura inicial do injetor foi de 265 °C e a do detector de 290 °C. A programação da temperatura do cromatógrafo a gás baseou-se na metodologia analítica que LESTARI et al. (2008a) utilizaram em suas análises. A temperatura inicial foi de 130 °C por 1 minuto com

taxa de aquecimento de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $169\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo mantido nesta temperatura por 5 minutos. Após esta etapa aplicou-se uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $246\text{ }^{\circ}\text{C}$ , temperatura na qual foi mantido durante 14,6 minutos. O tempo total de análise foi de 75 minutos. A pressão inicial e final do gás no cromatógrafo foi ajustada em 170 kpa por 30 minutos e 221 kpa durante 45 minutos, para conseguir a separação satisfatória do produto desejado.

A caracterização dos perfis do produto da reação ocorreu por comparação do espectro de massa com os padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH). Um computador acoplado ao cromatógrafo foi usado para processar e armazenar os cromatogramas através do software GCMS Postrun Analysis.

# **Capítulo V**

## **Resultados e Discussão**

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados em duas partes. Nesta primeira abordagem são discutidos resultados referentes aos suportes catalíticos e em seguida serão apresentados os resultados obtidos na caracterização dos catalisadores e avaliação catalítica.

### 5.1 – Caracterização do Suporte Catalítico:

#### 5.1.1 – Cinzas

A Tabela 5.1 apresenta os resultados do teor de cinzas obtido dos suportes catalíticos.

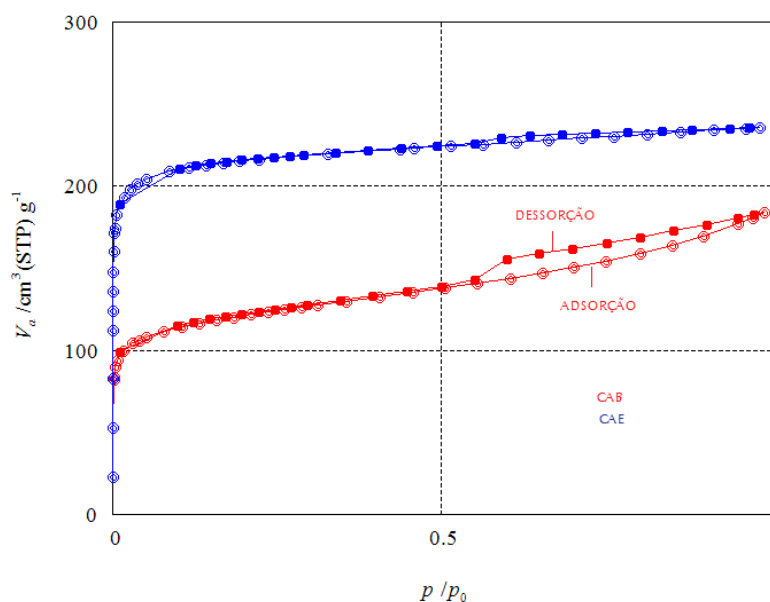
**Tabela 5.1**– Teor de cinzas dos suportes catalíticos.

| <b>Amostras</b> | <b>Teor de cinzas (%)</b> |
|-----------------|---------------------------|
| <b>CAB</b>      | 9,27                      |
| <b>CAE</b>      | 1,80                      |

Os resultados mostram que o CAB apresenta um teor de cinzas superior ao CAE, devido possivelmente à alta temperatura (700 °C) de carbonização. Por se tratar de uma material mais sensível à variação de temperatura, semelhantemente à cana de açúcar, este tratamento pode ter levado a uma gaseificação parcial da matriz carbonácea. Para RAMOS et al. (2009) o aumento do teor de cinzas pode estar relacionado ao método de ativação e ao fato de os compostos inorgânicos presentes no material ficarem retidos (oclusos ou ligados ao material carbonáceo) após o processo de pirólise. O baixo teor de cinzas apresentado pela amostra CAE, confirma os resultados apresentados na literatura por GUIMARÃES, 2006; MEDEIROS, 2008).

### 5.1.2 – Caracterização Textural

Através da classificação proposta por BET (BRUNAUE et al.,1938), observou-se que as isotermas obtidas são do tipo I, típica de sólidos microporosos (Figura 5.1).



**Figura 5.1** – Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77 K.

Os ciclos de histerese observados nas isotermas estão relacionados com o mecanismo de condensação de  $N_2$  nos mesoporos. Este fenômeno de histerese, ilustrado na Figura 5.1, está associado com diferentes pressões de saturação durante a adsorção (condensação de líquido nos poros) e durante a dessorção (evaporação de líquido dos poros), que caracteriza a existência de uma estrutura mesoporosa. Percebe-se que o CAE é o que apresenta maior microporosidade, pois sua isoterma é paralela ao eixo de  $P/P_0$  e apresenta histerese muito pequena, enquanto que a isoterma do CAB apresenta uma histerese maior, revelando a presença da estrutura mesoporosa, associada a uma matriz microporosa.

Em função destes resultados, optou-se por fazer o tratamento dos dados da área superficial total através da isoterma de Langmuir, para validar os resultados de  $t$ -plot e BJH. A estrutura microporosa foi analisada através da metodologia  $t$ -plot, enquanto que a estrutura mesoporosa foi tratada pela metodologia BJH (Barret, Joyner e Halenda).



As Tabelas 5.2 a 5.6 apresentam os resultados da caracterização da estrutura porosa dos carvões sem ativação e com ativação, a partir da isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, a 77 K.

Observa-se que os carvões apresentam elevada área superficial, sendo considerados potencialmente bons suportes catalíticos. Analisando-se a Tabela 5.2, o CAE apresenta os maiores valores de área total, tanto pela metodologia de Langmuir, como por BET, assim como de microporos. O CAB possui a maior área de mesoporos ( $S_{MES} = 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). O CAE apresenta uma estrutura porosa mais homogênea, caracterizada principalmente por uma vasta estrutura microporosa.

**Tabela 5.2** - Área superficial específica dos carvões sem ativação por BET (área total), Langmuir (área total), *t*-plot (área de microporos) e BJH (área de mesoporos).

| Carvão     | $S_{BET}$<br>( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $S_{Langmuir}$<br>( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $S_{MIC}$<br>( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $S_{MES}$<br>( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|------------|---|--|---|---|
| <b>CAB</b> | 441   | 562  | 552   | 100   |
| <b>CAE</b> | 1019  | 1020   | 1068  | 52  |

Através dos dados apresentados na Tabela 5.3 observa-se que o CAE possui maior volume de microporos e menor diâmetro médio de poros. Estes resultados foram confirmados na isoterma de adsorção e dessorção (Figura 5.1) em que este carvão é caracterizado por estrutura microporosa. O CAB apresenta volume de mesoporos e diâmetro médio de poros maiores. Estes valores confirmam a avaliação inicial de que este material apresentaria maior estrutura mesoporosa.

**Tabela 5.3** - Volume de poros, microporos e mesoporos dos carvões sem ativação por BET, *t*-plot e BJH e diâmetro médio de microporos por *t*-plot.

| Carvão     | $V_{total - BET}$<br>( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $\Phi_{médio-BET}$<br>(nm) | $V_{MIC}$<br>( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $V_{MES}$<br>( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $2t$<br>(nm) |
|------------|--|----------------------------|--|--|--------------|
| <b>CAB</b> | 0,23   | 2,09                       | 0,23   | 0,13   | 0,87         |
| <b>CAE</b> | 0,45   | 1,78                       | 0,35   | 0,05   | 0,67         |

O endocarpo do coco da baía (CAE) é considerado um material microporoso por apresentar a função de impermeabilização (manter a água do coco dentro do mesocarpo). Já a bainha da palmeira de Manila (CAB) possui a função de condução

da seiva entre a folha e o caule, com uma estrutura rica em canais, podendo gerar um carvão mais mesoporoso.

Verifica-se que, para o CAB, a ativação com ácido nítrico reduziu a área de microporos e mesoporos, enquanto a ativação por microondas favoreceu a formação de uma estrutura microporosa com diminuição da superfície mesoporosa do carvão.

Na ativação com ácido nítrico, para o CAE, ocorreu um aumento na área de microporos e de mesoporos. Já para a ativação por microondas observa-se pouca diminuição da estrutura microporosa e mesoporosa, de forma semelhante aos resultados obtidos por LIU et al. (2010).

**Tabela 5.4** - Área superficial específica dos carvões com ativação por BET (área total), Langmuir (área total), *t*-plot (área de microporos) e BJH (área de mesoporos).

| Carvão | Carvão Ativado | $S_{BET}$<br>( $m^2.g^{-1}$ ) | $S_{Langmuir}$<br>( $m^2.g^{-1}$ ) | $S_{MIC}$<br>( $m^2.g^{-1}$ ) | $S_{MES}$<br>( $m^2.g^{-1}$ ) |
|--------|----------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| CAB    | CAB AC         | 204                           | 465                                | 269                           | 83,6                          |
|        | CAB MW         | 590                           | 756                                | 740                           | 67,6                          |
| CAE    | CAE AC         | 976                           | 1212                               | 1254                          | 59,4                          |
|        | CAE MW         | 806                           | 992                                | 1025                          | 51,9                          |

Fica evidenciado, pelo conjunto de valores apresentados para a área superficial específica, calculada pela metodologia de BET, que esta não se aplica adequadamente a materiais microporosos. Esta constatação já foi relatada anteriormente na literatura (GREGG e SING, 1982).

A Tabela 5.5 apresenta a comparação relativa entre as áreas dos carvões tratados, em relação às áreas dos carvões sem tratamento.

Em relação à estrutura mesoporosa, vê-se que ambos os tratamentos do CAB diminuíram a área dos mesoporos existente anteriormente (Tabela 5.5), possivelmente por causa da remoção das cinzas, já que esta ativação é processada na presença de ácido. O mesmo resultado não foi observado para o CAE, em virtude de seu baixo teor de cinzas. As ativações do CAE (com tratamento ácido e por microondas) foram eficientes na formação ou manutenção da estrutura mesoporosa.

Já para os microporos, observou-se que a ativação do CAB com ácido nítrico diminuiu a estrutura microporosa e a ativação por microondas promoveu seu aumento. Para o CAE ocorreu o contrário, a ativação com o ácido nítrico aumentou a sua estrutura microporosa e a ativação por microondas a reduziu.

Percebe-se que o tratamento do CAE por microondas não teve influência na formação da estrutura mesoporosa. Nota-se também que após os processos de tratamentos dos carvões CAB e CAE, a área de Langmuir e de microporos apresentaram comportamentos semelhantes.

**Tabela 5.5** - Variações percentuais das áreas dos suportes catalíticos em relação aos carvões originais.

| Carvão | Carvão Ativado | $S_{BET}$<br>( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | $S_{Langmuir}$<br>( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | $S_{MIC}$<br>( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | $S_{MES}$<br>( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) |
|--------|----------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| CAB    | CAB AC         | 46% ↓                               | 83% ↓                                    | 49% ↓                               | 83% ↓                               |
|        | CAB MW         | 34% ↑                               | 34% ↑                                    | 34% ↑                               | 67% ↓                               |
| CAE    | CAE AC         | 96% ↓                               | 19% ↑                                    | 18% ↑                               | 14% ↑                               |
|        | CAE MW         | 79% ↓                               | 97% ↓                                    | 96% ↓                               | 100%                                |

Considerando-se um erro experimental de 10 %, os resultados da área superficial total de Langmuir (*t*-plot mais BJH) dos carvões e suportes catalíticos estão dentro dos erros experimentais.

Observou-se que, independentemente do processo de tratamento, o CAE apresentou maior volume de microporos que o CAB. Quanto ao volume de mesoporos, o CAB permaneceu superior ao CAE. Estes resultados indicam que, embora os tratamentos de ativação tenham sido eficientes na modificação das matrizes carbonáceas, não houve inversão na composição da estrutura porosa destes suportes.

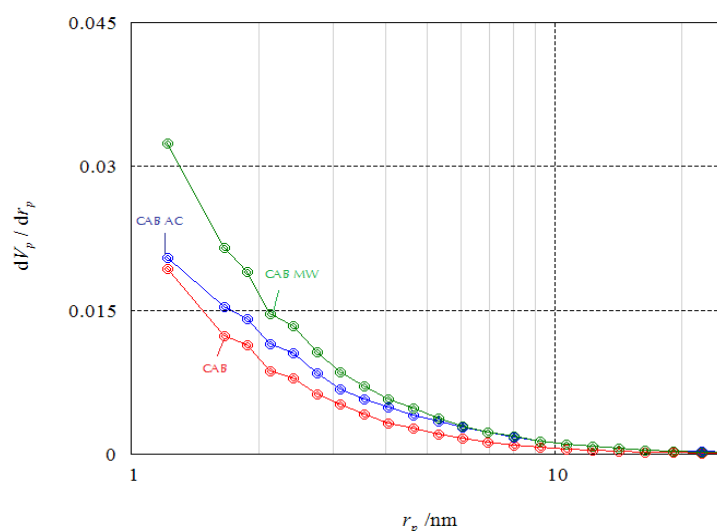
**Tabela 5.6** – Volume de poros, microporos e mesoporos dos carvões com ativação por BET, *t*-plot, BJH e diâmetro médio de microporos por *t*-plot.

| Carvão | Carvão Ativado | $V_{total - BET}$<br>( $cm^3 \cdot g^{-1}$ ) | $\Phi_{médio-BET}$<br>(nm) | $V_{MIC}$<br>( $cm^3 \cdot g^{-1}$ ) | $V_{MES}$<br>( $cm^3 \cdot g^{-1}$ ) | 2 <i>t</i><br>(nm) |
|--------|----------------|--|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| CAB    | CAB AC         | 0,13   | 2,56                       | 0,15                                 | 0,11                                 | 1,22               |
|        | CAB MW         | 0,29   | 1,98                       | 0,27                                 | 0,07                                 | 0,73               |
| CAE    | CAE AC         | 0,44   | 1,79                       | 0,42                                 | 0,05                                 | 0,67               |
|        | CAE MW         | 0,35   | 1,74                       | 0,34                                 | 0,05                                 | 0,67               |

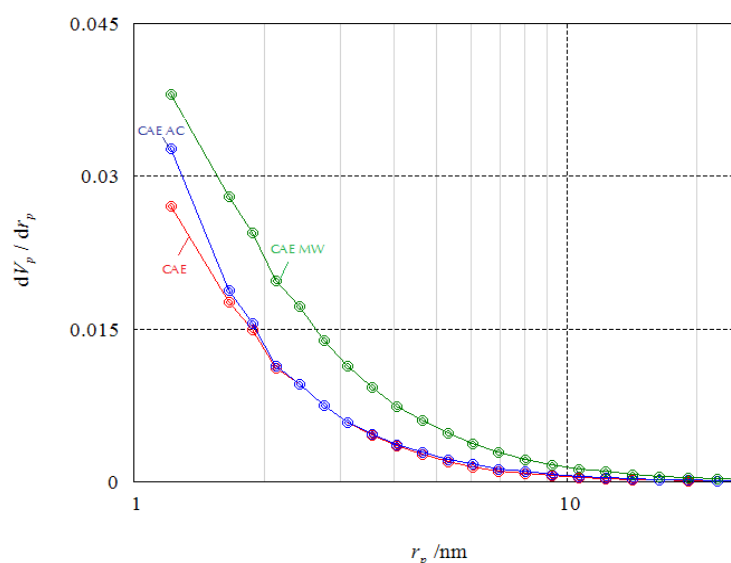
Percebe-se através dos valores do diâmetro médio de poros que, de forma semelhante a anterior, não há uma modificação significativa na estrutura porosa com

os tratamentos térmicos. O fato do CAE ativado apresentar os menores diâmetros (diâmetro médio de BET e diâmetro de microporos pelo  $t$ -plot) confirma a sua estrutura microporosa.

As Figuras 5.2 e 5.3 representam a distribuição dos diâmetros de poros dos carvões sem ativação e com ativação, identificados na região dos mesoporos. Esta distribuição foi calculada pelo método BJH.



**Figura 5.2** – Distribuição do tamanho dos poros na região mesoporosa para as amostras derivadas da bainha da palmeira de manila (CAB).



**Figura 5.3** – Distribuição do tamanho dos poros na região mesoporosa para as amostras derivadas do endocarpo do coco da baía (CAE).

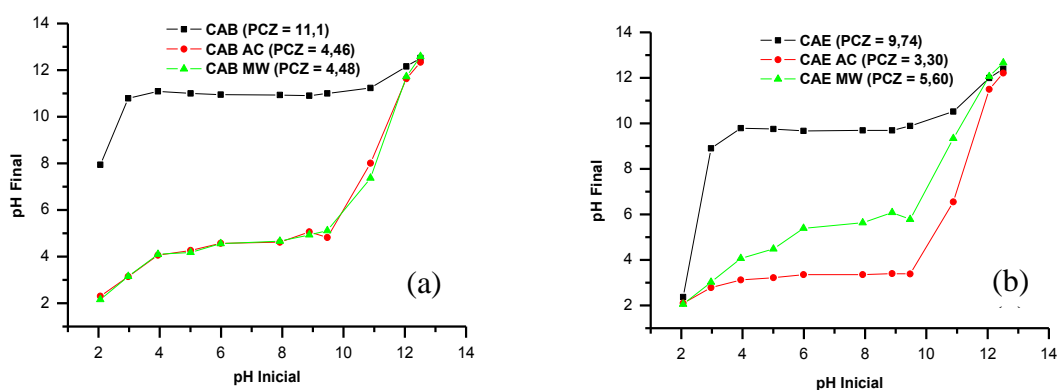
Observa-se a partir das Figuras 5.2 e 5.3 que a ativação do CAE com ácido não foi eficiente na formação de estrutura mesoporosa, apresentando praticamente a mesma distribuição de mesoporos do material original.

Ambos os materiais mostraram-se mais sensíveis, na formação da estrutura mesoporosa, quando ativados por microondas. A distribuição dos poros nesta região é heterogênea para todas as amostras analisadas.

Vale ressaltar que, na região dos mesoporos, a distribuição dos diâmetros é decrescente com o aumento desta grandeza, não sendo evidenciado um valor que se destaque dentro da distribuição para o diâmetro de poros.

### 5.1.3 – Ponto de carga zero (PCZ)

Os gráficos utilizados na determinação do ponto de carga zero dos carvões ativados, são apresentados nas Figuras 5.4 (a) e (b).



**Figura 5.4** – Gráfico do PCZ para as amostras derivadas da bainha da palmeira de manila (a) e do endocarpo do coco da baía (b).

Conforme mostra MOURÃO et al. (2011) o carvão ativado oxidado com ácido nítrico favorece um aumento de grupos funcionais oxigenados e conseqüentemente diminui o valor do PCZ da amostra.

Pode-se observar que após a ativação dos carvões por tratamento ácido e por microondas, houve uma diminuição dos valores do ponto de carga zero dos mesmos, devido há uma maior concentração de sítios ativos ácidos presentes na superfície carbonácea. Estas figuras evidenciam uma mudança no caráter dos materiais carbonáceos, após os tratamentos de ativação, uma vez que ambas as

amostras apresentavam características básicas e passaram a apresentar caráter ácido.

A Figura 5.4 (a) mostra que os tratamentos do CAB, por ácido e microondas, apresentaram comportamentos semelhantes para as curvas do PCZ, com praticamente a mesma acidez para estas ativações. Enquanto para o CAE (Figura 5.4 (b)), observou-se que a curva do PCZ, para a ativação com ácido, mostrou maior eficiência na formação de grupos oxigenados ácidos, se comparada com a ativação por microondas.

#### 5.1.4 – Grupos oxigenados superficiais no carvão ativado

As Tabelas 5.7 e 5.8 apresentam os resultados da titulação de Boehm para determinação dos grupos funcionais superficiais dos carvões, sem ativação e ativados com ácido nítrico e por microondas.

**Tabela 5.7 – Grupos funcionais dos carvões sem ativação**

| Carvões    | Grupos Ácidos (mEq.g <sup>-1</sup> ) |            |           | Grupos Básicos (mEq.g <sup>-1</sup> ) |
|------------|--------------------------------------|------------|-----------|---------------------------------------|
|            | Carboxílicos                         | Lactônicos | Fenólicos |                                       |
| <b>CAB</b> | 0,0 ± 0,2                            | 0,0 ± 0,2  | 0,0 ± 0,2 | 2,7 ± 0,2                             |
| <b>CAE</b> | 0,0 ± 0,2                            | 0,0 ± 0,2  | 0,0 ± 0,2 | 1,2 ± 0,2                             |

Os resultados da Tabela 5.7 mostram que os carvões sem ativação não apresentam grupos ácidos na superfície, existindo apenas grupos básicos que, segundo BOEHM (2002), seriam o cromeno e a pirona (ver Figura 3.3). Estes resultados estão de acordo com aqueles apresentados para as curvas de PCZ.

**Tabela 5.8 – Grupos funcionais dos carvões ativados por HNO<sub>3</sub> e microondas**

| Carvões       | Grupos Ácidos (mEq.g <sup>-1</sup> ) |            |           | Grupos Básicos (mEq.g <sup>-1</sup> ) |
|---------------|--------------------------------------|------------|-----------|---------------------------------------|
|               | Carboxílicos                         | Lactônicos | Fenólicos |                                       |
| <b>CAB AC</b> | 1,7 ± 0,2                            | 0,2 ± 0,2  | 0,2 ± 0,2 | 1,0 ± 0,2                             |
| <b>CAB MW</b> | 0,7 ± 0,2                            | 0,0 ± 0,2  | 0,0 ± 0,2 | 0,4 ± 0,2                             |
| <b>CAE AC</b> | 2,2 ± 0,2                            | 0,0 ± 0,2  | 0,0 ± 0,2 | 0,4 ± 0,2                             |
| <b>CAE MW</b> | 0,2 ± 0,2                            | 0,2 ± 0,2  | 0,2 ± 0,2 | 0,4 ± 0,2                             |

Os carvões ativados com ácido nítrico e por microondas favoreceram a formação de grupos oxigenados ácidos na superfície carbonácea e conseqüentemente uma diminuição da concentração dos grupos básicos. Estes resultados são concordantes aos apresentados pelo ponto de carga zero dos carvões ativados. Todos os carvões ativados possuem grupo carboxílico e apresentam resultados aproximados para os grupos lactônicos e fenólicos que são ácidos mais fracos.

Verifica-se que o tratamento do CAB com ácido formou mais grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, comparado ao CAB ativado por microondas. Observa-se também que a diminuição na concentração dos grupos básicos para o CAB ácido foi menor que para o CAE ácido.

Analisando-se a Tabela 5.8, observa-se que a ativação do CAE com ácido foi mais eficiente na formação de grupos carboxílicos, enquanto o tratamento do CAE por microondas formou mais grupos lactônicos e fenólicos.

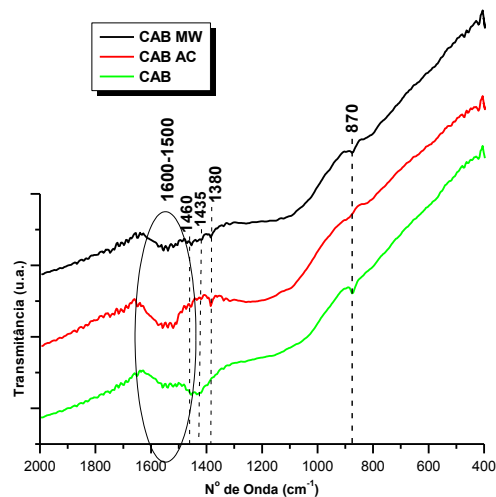
Nota-se também que o CAE ativado com ácido apresentou uma concentração de grupos ácidos superior ao CAB, com o mesmo tratamento. Ambos os tratamentos levaram as amostras de CAE a uma mesma quantidade final de grupos básicos, porém estes mesmos tratamentos promoveram quantidades diferenciadas destes grupos básicos para o CAB.

### 5.1.5 – Espectroscopia na região do infravermelho do CA

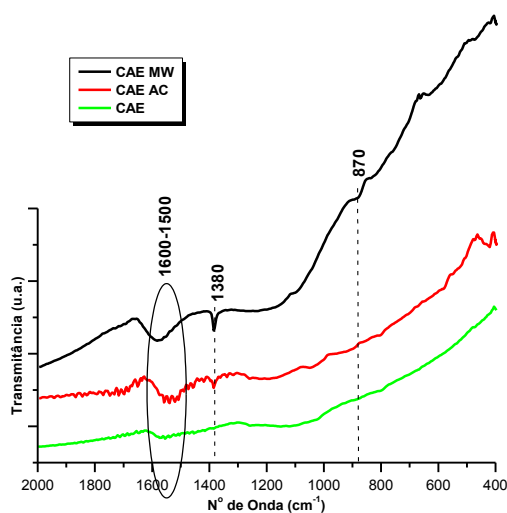
Os espectros do FTIR dos carvões são apresentados nas Figuras 5.5 e 5.6, para avaliação do efeito da ativação no suporte. Foi selecionada a faixa de número de onda na região de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , em que podem ser encontradas as bandas referentes aos grupos funcionais presentes na superfície do carvão.

**Tabela 5.9** - Principais freqüências vibracionais referentes aos grupos funcionais presentes na superfície do carvão.

| Descrição  | Região ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Referência               |
|--|-----------------------------|--------------------------|
| Deformação da ligação C-H fora do plano            | 870                         | LIN-VIEN et al.,<br>1991 |
| Estiramento simétrico do grupo $\text{CO}_2^-$     | 1380                        |                          |
| Deformação da ligação O-H dentro do plano          | 1435                        |                          |
| Deformação assimétrica da ligação O-H              | 1460                        |                          |
| Estiramento antisimétrico do grupo $\text{CO}_2^-$ | 1570                        |                          |



**Figura 5.5** – Espectros FTIR das amostras derivadas da bainha da palmeira de manila para avaliação do efeito da ativação no suporte.



**Figura 5.6** – Espectros FTIR das amostras derivadas do endocarpo do coco da baía para avaliação do efeito da ativação no suporte.

Analisando-se os espectros de FTIR dos carvões, verifica-se que o CAE MW apresenta uma banda em  $870\text{ cm}^{-1}$  que é característica da deformação angular C-H do anel aromático (LIN-VIEN et al., 1991, PUZIY et al., 2005). Esta também pode ser observada para o CAE AC (na forma de um leve ombro).

Os espectros de infravermelho para o CAB sugerem uma diminuição desta banda após o tratamento. A banda na região de  $870\text{ cm}^{-1}$  diminui com a ativação por microondas para o CAB MW em relação ao CAB e desaparece para o CAB AC. Para



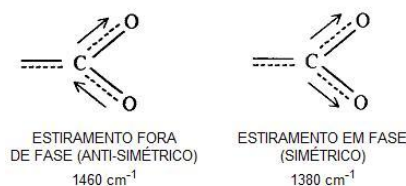
os tratamentos do CAE, esta banda aumenta após o tratamento se comparada à apresentada no carvão sem ativação.

No espectro de infravermelho do CAB, foi possível observar absorções na região de  $1435\text{ cm}^{-1}$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$  que caracteriza o estiramento vibracional de grupos fenólicos. Observa-se que para os carvões da bainha da palmeira de Manila (CAB) ambos os tratamentos levaram a uma diminuição da intensidade relativa destes picos. O método de Boehm não acusa a presença de grupos fenólicos neste carvão. Alguns autores (FIGUEREDO, 1999) admitem que o método de Boehm não consegue detectar todos os grupos funcionais presentes na superfície do carvão.

Nota-se nas Figuras 5.5 e 5.6, que todos os espectros apresentam uma banda em  $1380\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento vibracional C=O em grupos carboxilatos (YANG e LUA, 2003). O aumento desta banda foi observado para todos os tipos de tratamento para ambos os carvões.

Em verdade, LIN-VIEN et al. (1991) alertam para o fato de que em sais provenientes de ácidos carboxílicos as ligações C=O e C-O do ácido, são substituídas por duas ligações equivalentes  $\text{C} \equiv \text{O}$ . Estas ligações  $\text{CO}_2^-$  interagem fora de fase e em fase para gerar duas bandas. O estiramento anti-simétrico ocorre usualmente entre  $1650$  e  $1540\text{ cm}^{-1}$  e o simétrico entre  $1450$  e  $1360\text{ cm}^{-1}$ .

Este resultado é reforçado por DOMINGO-GARCIA et al. (2000) que referenciam estas duas bandas do estiramento simétrico e anti-simétrico do grupamento  $\text{CO}_2^-$  em  $1380$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, conforme Figura 5.7.



**Figura 5.7** – Representação esquemática dos estiramentos do grupo carboxilato na superfície de carvões ativos. (Adaptada de DOMINGO-GARCIA et al. (2000)).

Vale salientar que os resultados de FTIR, titulação de Boehm e PCZ, reforçam a formação de grupos ácidos superficiais, após os tratamentos empregados, com ênfase particular na formação de grupos carboxilatos, derivados de ácidos carboxílicos.

### 5.1.6 – Fluorescência de raios-X

Os dados da fluorescência de raios-X dos carvões CAB, CAE e das cinzas do CAB são apresentados nas Tabelas 5.10, 5.11 e 5.12, respectivamente. Vale lembrar que não foi realizada a análise das cinzas do CAE, uma vez que este não apresentou resíduo na sua carbonização.

**Tabela 5.10** – Fluorescência de raios-X do carvão da amostra derivada da bainha da palmeira de manila.

| <b>Composição</b> | <b>Percentual em massa (%)</b> | <b>Composição</b> | <b>Percentual em massa (%)</b> |
|-------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| <b>C</b>          | 92,4                           | <b>P</b>          | 0,2                            |
| <b>Ca</b>         | 3,3                            | <b>Mg</b>         | 0,1                            |
| <b>Si</b>         | 1,3                            | <b>Zn</b>         | 0,08                           |
| <b>K</b>          | 1,2                            | <b>Na</b>         | 0,07                           |
| <b>Cl</b>         | 1,0                            | <b>Fe</b>         | 0,06                           |

**Tabela 5.11** – Fluorescência de raios-X do carvão da amostra derivada do endocarpo do coco da baía.

| <b>Composição</b> | <b>Percentual em massa (%)</b> | <b>Composição</b> | <b>Percentual em massa (%)</b> |
|-------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| <b>C</b>          | 98,9                           | <b>Ca</b>         | 0,04                           |
| <b>K</b>          | 0,6                            | <b>P</b>          | 0,04                           |
| <b>Si</b>         | 0,1                            | <b>Zn</b>         | 0,03                           |
| <b>Na</b>         | 0,05                           | <b>Mg</b>         | 0,03                           |
| <b>Al</b>         | 0,04                           | <b>Cl</b>         | 0,03                           |

Os resultados da fluorescência de raios-X do CAB apresentaram uma decomposição do material carbonáceo de 92,4 % na forma de CO<sub>2</sub>, enquanto o CAE resultou em 98,9 % de CO<sub>2</sub>. Este resultado está de acordo com o teor de cinzas mais elevado encontrado para o carvão da bainha da palmeira de Manila. As demais espécies químicas presentes na matriz carbonácea são metais alcalinos e alcalinos terrosos, fosfatos, silicatos e cloretos, que representam os sais minerais presentes na composição química do carvão.

**Tabela 5.12** – Fluorescência de raios-X das cinzas da amostra derivada da bainha da palmeira de manila.

| <b>Composição</b> | <b>Percentual em massa (%)</b> |
|-------------------|--------------------------------|
| <b>Ca</b>         | 64,8                           |
| <b>Si</b>         | 21,5                           |
| <b>Mg</b>         | 3,1                            |
| <b>Zn</b>         | 3,0                            |
| <b>Fe</b>         | 2,4                            |

Analisando-se a Tabela 5.12, o cálcio é o elemento químico que se apresenta em maior concentração, na forma de CaO. O percentual e composição das cinzas dependem da matéria prima e das condições de produção do carvão ativado.

## 5.2 – Caracterização dos catalisadores:

Nesta segunda abordagem serão discutidos resultados obtidos da caracterização dos catalisadores e o teste catalítico.

### 5.2.1 – Caracterização textural.

A Tabela 5.13 apresenta os resultados da caracterização textural dos catalisadores, a partir da isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K.

**Tabela 5.13** – Área superficial específica dos catalisadores por BET (área total), Langmuir (área total), *t*-plot (área de microporos) e BJH (área de mesoporos).

| <b>Carvão</b> | <b>Carvão Ativado</b> | <b>Catalisador</b> | <b>S<sub>BET</sub><br/>(m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b> | <b>S<sub>Langmuir</sub><br/>(m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b> | <b>S<sub>MIC</sub><br/>(m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b> | <b>S<sub>MES</sub><br/>(m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b> |
|---------------|-----------------------|--------------------|---|--|---|---|
| <b>CAB</b>    | <b>CAB AC</b>         | <b>SACDI</b>       | 440   | 442  | 538   | 54  |
|               |                       | <b>SACAR</b>       | 378   | 390  | 403   | 58  |
|               | <b>CAB MW</b>         | <b>SMWDI</b>       | 380   | 506  | 478   | 40  |
|               |                       | <b>SMWAR</b>       | 177   | 202  | 181   | 45  |
| <b>CAE</b>    | <b>CAE AC</b>         | <b>EACDI</b>       | 921   | 1168   | 1160  | 64  |
|               |                       | <b>EACAR</b>       | 793   | 1001   | 983   | 59  |
|               | <b>CAE MW</b>         | <b>EMWDI</b>       | 830   | 937  | 1065  | 55  |
|               |                       | <b>EMWAR</b>       | 745   | 889  | 961   | 48  |

Verifica-se que houve uma diminuição da área superficial total por Langmuir (ver Tabela 5.4) após a impregnação do metal na superfície catalítica. Esta redução da área superficial pode ser atribuída à presença do paládio, diminuindo o tamanho do poro.

Observa-se para os catalisadores SACDI e SACAR que houve uma diminuição significativa da área de mesoporos e um aumento na área de microporos. Esta modificação pode ser interpretada como uma possível deposição do paládio dentro dos mesoporos, diminuindo os diâmetros dos mesmos. Vale ressaltar que a partir dos gráficos de distribuição de diâmetro de mesoporos por BJH, os mesmos apresentavam-se no limite entre os meso e os microporos.

Os catalisadores SMWDI e SMWAR provenientes da bainha da palmeira de manila apresentaram uma redução significativa em ambas as áreas de micro e mesoporos. Este comportamento pode estar associado à oclusão dos poros pela deposição do metal.

Percebe-se uma pequena diminuição na área de microporos para os catalisadores EACDI e EACAR, enquanto para EMWDI e EMWAR não houve alterações significativas após a deposição do metal na superfície catalítica.

**Tabela 5.14** – O volume de poros, microporos e mesoporos dos catalisadores por BET, *t*-plot, BJH e diâmetro médio de microporos por *t*-plot.

| Carvão | Carvão Ativado | Catalisador | $V_{\text{total-BET}}$<br>( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $\Phi_{\text{médio-BET}}$<br>(nm) | $V_{\text{MIC}}$<br>( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $V_{\text{MES}}$<br>( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 2t<br>(nm) |
|--------|----------------|-------------|---|-----------------------------------|---|---|------------|
| CAB    | CAB<br>AC      | SACDI       | 0,21  | 1,93                              | 0,20  | 0,05  | 0,76       |
|        |                | SACAR       | 0,32  | 3,48                              | 0,24  | 0,22  | 1,37       |
|        | CAB<br>MW      | SMWDI       | 0,17  | 1,90                              | 0,17  | 0,03  | 0,72       |
|        |                | SMWAR       | 0,11  | 2,75                              | 0,09  | 0,05  | 1,09       |
| CAE    | CAE<br>AC      | EACDI       | 0,41  | 1,81                              | 0,41  | 0,05  | 0,70       |
|        |                | EACAR       | 0,35  | 1,82                              | 0,34  | 0,05  | 0,70       |
|        | CAE<br>MW      | EMWDI       | 0,36  | 1,77                              | 0,36  | 0,05  | 0,67       |
|        |                | EMWAR       | 0,31  | 1,77                              | 0,32  | 0,04  | 0,67       |

Analisando-se a Tabela 5.14 verifica que o catalisador SMWAR apresenta uma maior redução do volume de microporos, isto pode estar associado ao bloqueio da abertura de poros devido à deposição do paládio.

Percebe-se que os catalisadores SMWDI e SMWAR, derivados da bainha da palmeira de Manila, apresentaram uma redução significativa para o volume de microporos, se comparados ao suporte CAB AC (Ver Tabela 5.6).

### 5.2.2 – Espectroscopia na região do infravermelho dos catalisadores

A Tabela 5.15 apresenta as principais freqüências vibracionais entre o metal paládio e possíveis espécies existentes no catalisador Pd/C. Os espectros do FTIR dos catalisadores são apresentados nas Figuras 5.8 (a, b, c, d), para avaliação dos métodos de preparação e comparação entre os diversos catalisadores e seus suportes.

A partir dos espectros apresentados na Figura 5.8 (a-d) e com o auxílio da Tabela 5.15 foi possível identificar alguns comportamentos relacionados ao aparecimento de certas freqüências vibracionais advindas da ligação entre o paládio e certas espécies químicas presentes nos catalisadores Pd/C.

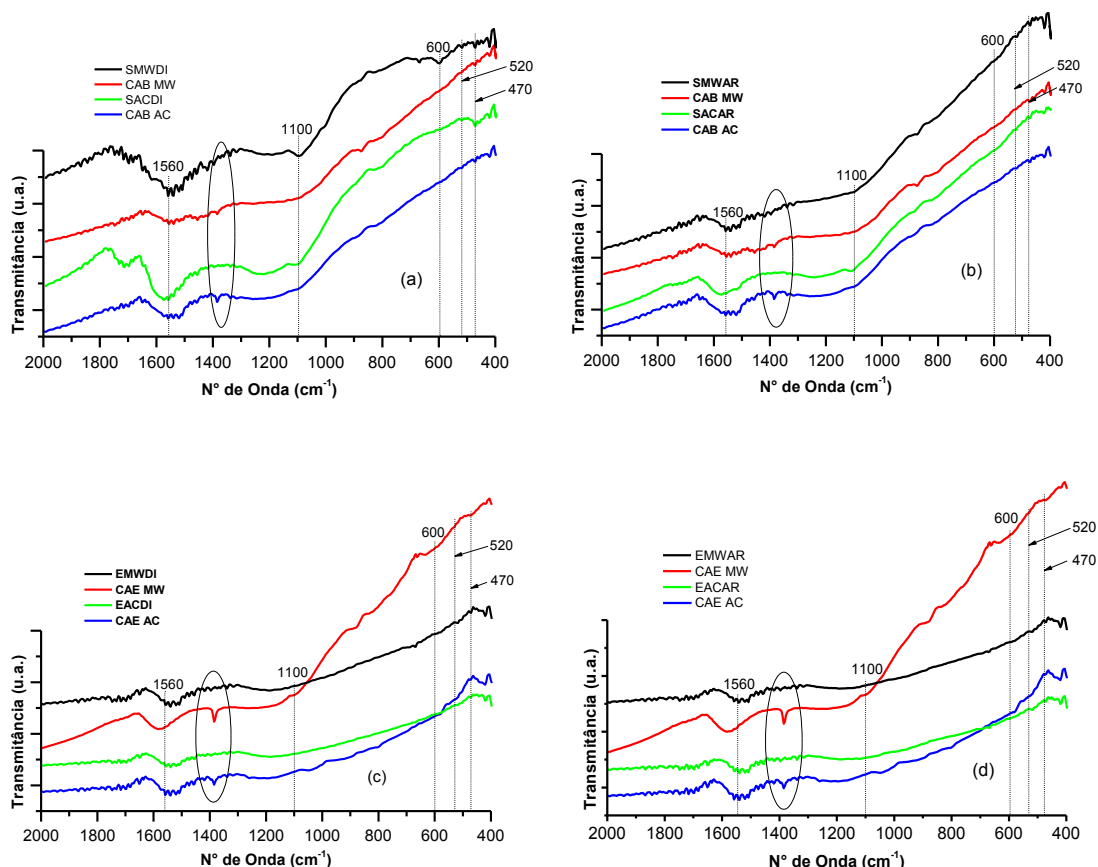
O catalisador SMWDI apresentou todos os picos relacionados na Tabela 5.15 com intensidade considerável. O catalisador SACDI, que se diferencia do anterior somente pelo tipo de ativação do carvão, não apresentou evidência dos principais tipos de modos vibracionais do catalisador SMWDI, exceto por um leve ombro observado em  $600\text{ cm}^{-1}$ , pode ser relacionado à ligação Pd-O.

Os catalisadores SMWAR e SACAR apresentaram todas as bandas da Tabela 5.15, porém com baixa intensidade.

Os catalisadores provenientes do carvão preparado a partir do endocarpo do coco da baía apresentaram poucas evidências de modos vibracionais de ligações envolvendo o paládio. As principais exceções foram o EMWDI, com um leve ombro em  $470\text{ cm}^{-1}$  (Ligação Pd-O), o EMWAR e o EACAR com banda de baixa intensidade em  $1560\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente relacionada à ligação Pd-(C=C). O catalisador EACAR também apresentou uma pequena banda em  $520\text{ cm}^{-1}$ , que pode estar relacionada à ligação Pd-C.

**Tabela 5.15** - Principais freqüências vibracionais relativas a grupamentos entre o metal paládio e possíveis grupamentos existentes no catalisador Pd/C

| Descrição                                     | Região (cm <sup>-1</sup> ) | Referência          |
|---|----------------------------|---------------------|
| Estiramento da ligação Pd-O                   | ~470, 600                  | NAKAMOTO,<br>(1986) |
| Estiramento da ligação Pd-C                   | ~520                       |                     |
| Estiramento da ligação Pd-OH                  | ~1100                      |                     |
| Estiramento da ligação Metal-carbono Pd-(C=C) | ~1560                      |                     |



**Figura 5.8** – Espectros FTIR para avaliação dos métodos de preparação e comparação entre os catalisadores (a) sintetizados por impregnação seca e suportes do CAB, (b) sintetizados por redução por álcool e suportes do CAB, (c) sintetizados por impregnação seca e suportes do CAE, (d) sintetizados por redução por álcool e suportes do CAE.

A partir dos espectros apresentados na Figura 5.8 (a-d) e com o auxílio da Tabela 5.15 foi possível identificar alguns comportamentos relacionados ao aparecimento de certas freqüências vibracionais advindas da ligação entre o paládio e certas espécies químicas presentes nos catalisadores Pd/C.

O catalisador SMWDI apresentou todos os picos relacionados na Tabela 5.15 com intensidade considerável. O catalisador SACDI, que se diferencia do anterior somente pelo tipo de ativação do carvão, não apresentou evidência dos principais

tipos de modos vibracionais do catalisador SMWDI, exceto por um leve ombro observado em  $600\text{ cm}^{-1}$ , pode ser relacionado à ligação Pd-O.

Os catalisadores SMWAR e SACAR apresentaram todas as bandas da Tabela 5.15, porém com baixa intensidade.

Os catalisadores provenientes do carvão preparado a partir do endocarpo do coco da baía apresentaram poucas evidências de modos vibracionais de ligações envolvendo o paládio. As principais exceções foram o EMWDI, com um leve ombro em  $470\text{ cm}^{-1}$  (Ligação Pd-O), o EMWAR e o EACAR com banda de baixa intensidade em  $1560\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente relacionada à ligação Pd-(C=C). O catalisador EACAR também apresentou uma pequena banda em  $520\text{ cm}^{-1}$ , que pode estar relacionada à ligação Pd-C.

A confirmação da impregnação da fase metálica de paládio é reforçada por este conjunto de resultados que evidenciam o aparecimento de bandas referentes a ligações paládio-suporte.

Observa-se uma banda na região de  $1380\text{ cm}^{-1}$  para os suportes catalíticos, atribuída aos íons carboxilatos. Estes sinais desaparecem nos espectros dos catalisadores. Este fato, não relatado até o presente momento na literatura, pode ser atribuído, possivelmente, ao ancoramento seletivo das partículas do paládio pelos íons carboxilatos.

### 5.2.3 – Quimissorção de $\text{H}_2$

A análise de quimissorção de hidrogênio permitiu a determinação da dispersão metálica e o diâmetro da fase ativa. A partir dos dados apresentados na Tabela 5.16, pode-se observar que os catalisadores sintetizados por impregnação seca apresentaram melhor dispersão metálica e conseqüentemente menor diâmetro médio de partícula de paládio.

**Tabela 5.16** – Dispersão e diâmetro do metal para os catalisadores Pd/C.

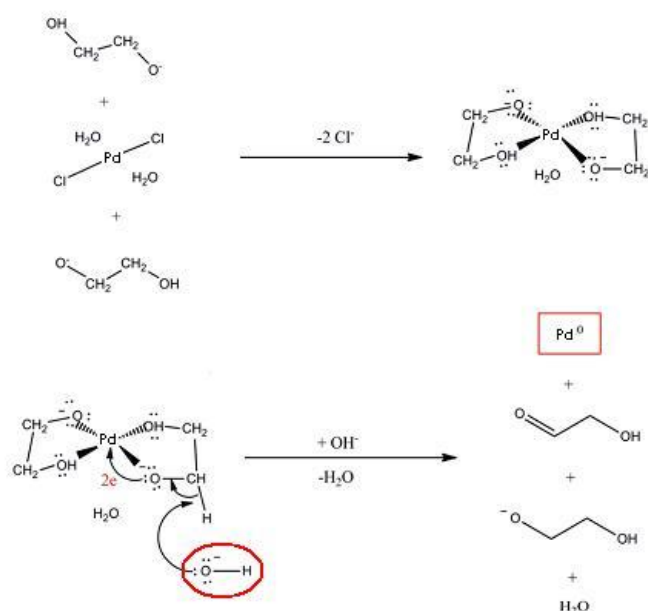
| Catalisador | Dispersão (%) | Diâmetro (nm) |
|-------------|---------------|---------------|
| SACDI       | 8,74          | 12,9          |
| SACAR       | 0,77          | 163           |
| SMWDI       | 2,11          | 54,3          |
| SMWAR       | 4,82          | 23,7          |
| EACDI       | 8,05          | 13,9          |
| EACAR       | 0,98          | 115           |
| EMWDI       | 3,56          | 32,3          |
| EMWAR       | 0,20          | 544           |

Este resultado evidencia a importância do controle de pH durante o processo de preparação por redução por álcool, de catalisadores Pd/C, conforme enfatizam CHENG et al. (2010) e ALVAREZ et al. (2011), em seus recentes trabalhos.

Durante a síntese dos catalisadores por redução por álcool, não foi realizado o monitoramento do pH da solução precursora e a quantidade adicionada de solução de KOH foi pequena, razão pela qual os resultados de dispersão metálica dos catalisadores preparados por redução por álcool foi inferior aos preparados por impregnação seca. A única exceção foi para o catalisador SMWAR, onde possivelmente, a quantidade de solução de KOH adicionada pode ter sido levemente maior.

A importância deste controle de pH é ressaltada por CARROL et al. (2011) que chegaram a propor um mecanismo simplificado para a produção de nanopartículas de cobre e níquel, em um trabalho teórico-experimental.

A Figura 5.9 apresenta uma proposta de mecanismo, para síntese do paládio metálico pelo método da redução por álcool, adaptada do modelo proposto por estes autores.



**Figura 5.9** – Representação esquemática do mecanismo da síntese de paládio metálico no processo preparação de catalisadores por redução por álcool. (Adaptada de CARROLL et al. (2011)).



O catalisador SACDI apresentou uma dispersão mais elevada, ou seja, 8,74 % do total dos átomos de paládio encontram-se expostos na superfície de suas partículas ( $d_p = 12,9$  nm). Enquanto o catalisador EMWAR apresentou valores muito pequenos de dispersão (0,20 %) com um aumento no diâmetro médio das partículas de paládio ( $d_p = 544$  nm).

Comparando-se os catalisadores da Tabela 5.16, SACDI com EACDI, SACAR com EACAR e SMWDI com EMWDI observou-se que não há diferenças significativas, seja no valor de dispersão metálica ou do diâmetro médio de partícula entre as amostras. Essa pequena variação na dispersão pode ser atribuída à maneira como o catalisador foi preparado. Isto significa que a variação da matéria prima é irrelevante frente ao tratamento sofrido ou frente ao método de preparação do catalisador, que seriam mais significantes nos resultados finais de dispersão metálica.

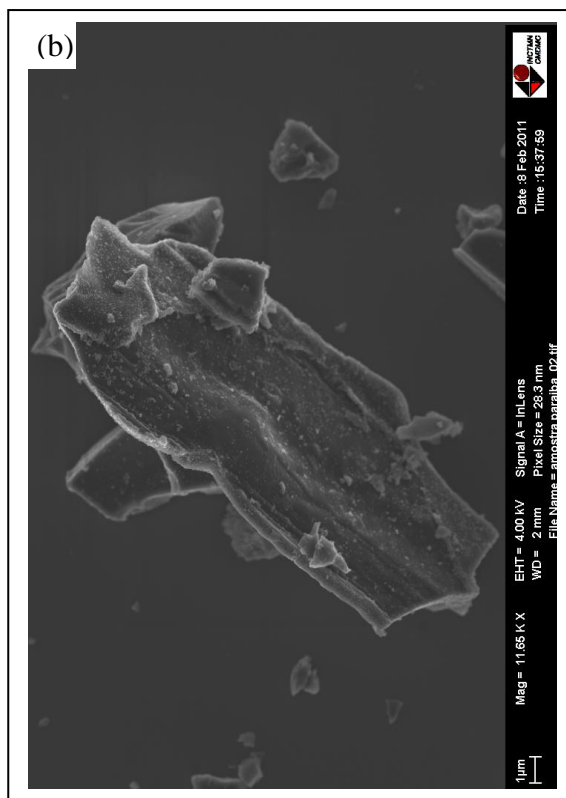
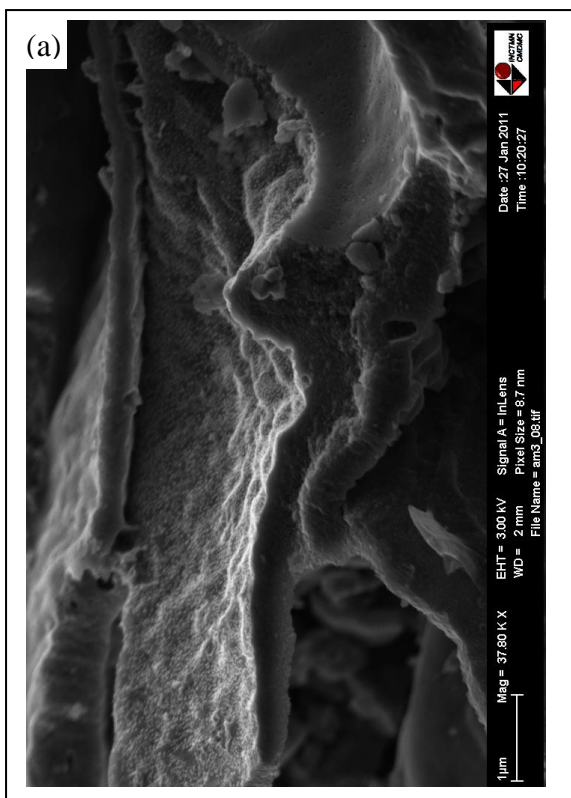
#### **5.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FE-SEM)**

As Figuras 5.10 a 5.13 apresentam as imagens do FE-SEM para os catalisadores sintetizados por impregnação seca e redução por álcool. Nestas micrografias o principal objetivo é observar a morfologia do carvão e a localização das partículas metálicas do catalisador, bem como a sua dispersão.

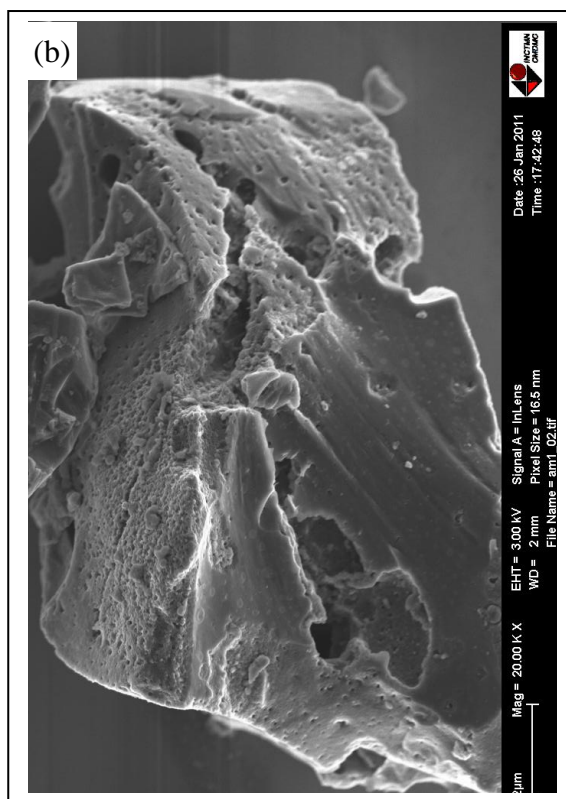
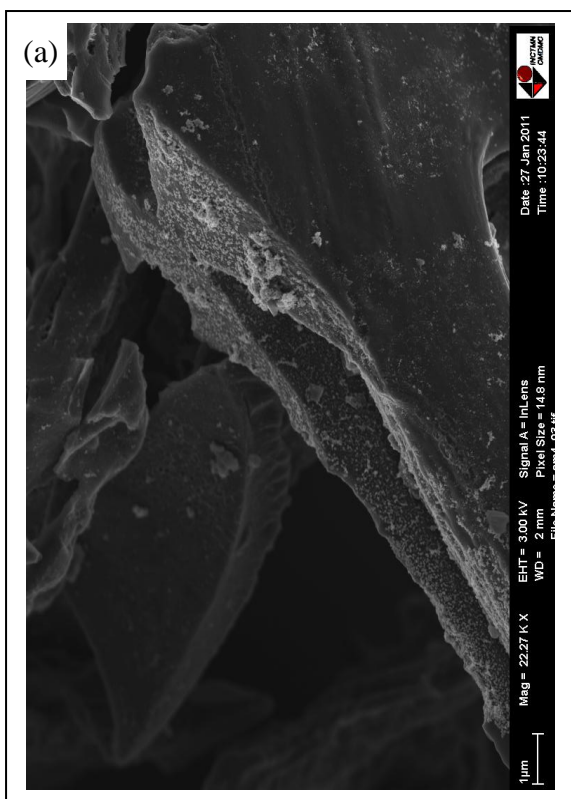
Observa-se, para os carvões ativados por microondas, que a superfície externa da matriz carbonácea está mais íntegra, podendo apresentar poros. A diferença entre a ativação ácida e a ativação hidrotermal por microondas pode ser exemplificada na comparação entre as Figuras 5.12 (a) e 5.13 (a). Na ativação ácida, o ataque à matriz carbonácea se deu de fora para dentro, provocando uma considerável destruição da superfície externa. Por outro lado, a ativação por microondas ocorreu de dentro para fora, mantendo a superfície externa das partículas consideravelmente íntegra, mas fragmentando seu interior acentuadamente, conforme pode ser observado pelas janelas abertas na superfície externa. Este fenômeno ocorre tanto para os carvões CAB como para os CAE.

Analisando-se as Figuras 5.10 a 5.13 percebe-se que nos catalisadores preparados por impregnação seca a deposição da fase ativa ocorreu possivelmente nas paredes internas dos poros, enquanto para os catalisadores sintetizados por redução por álcool evidencia-se uma deposição da fase metálica preferencialmente em toda a superfície externa do catalisador. A dispersão da fase metálica está associada à preparação dos catalisadores.

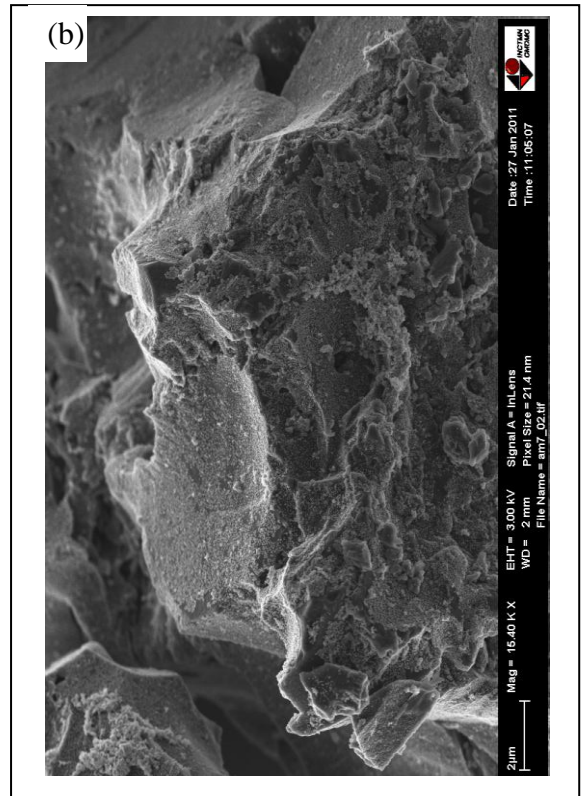
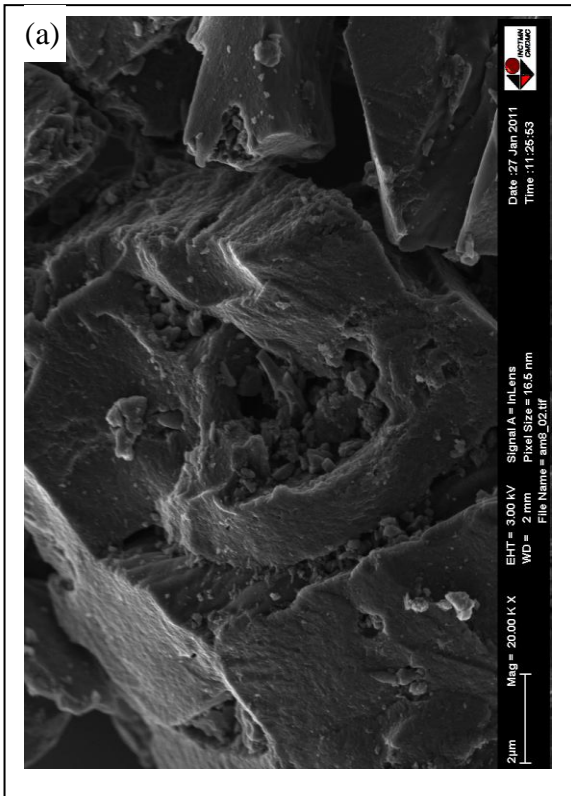
O método de impregnação seca visa, preferencialmente, a deposição da fase ativa em toda a superfície interna do suporte. Enquanto o método da redução por álcool é utilizado para preparar nanopartículas, apresentando tamanho e distribuição bem uniformes, com deposição da fase metálica ocorrendo preferencialmente em toda a superfície externa do catalisador.



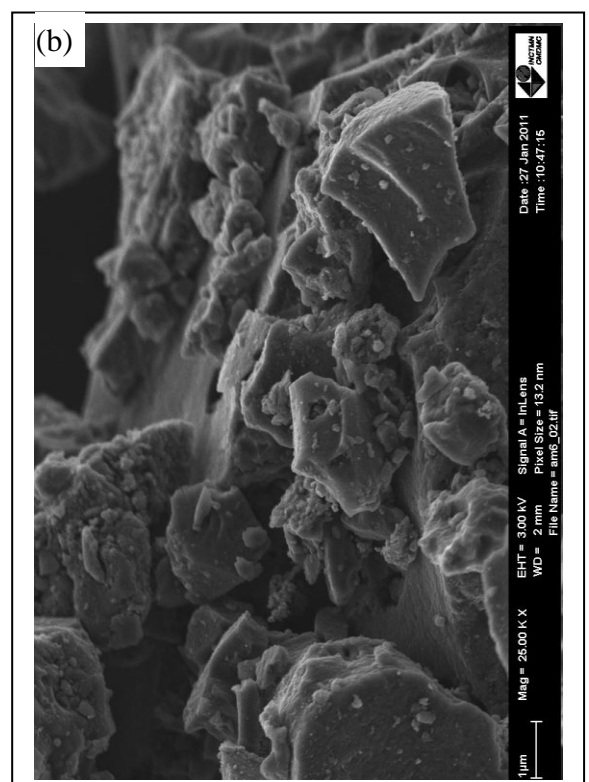
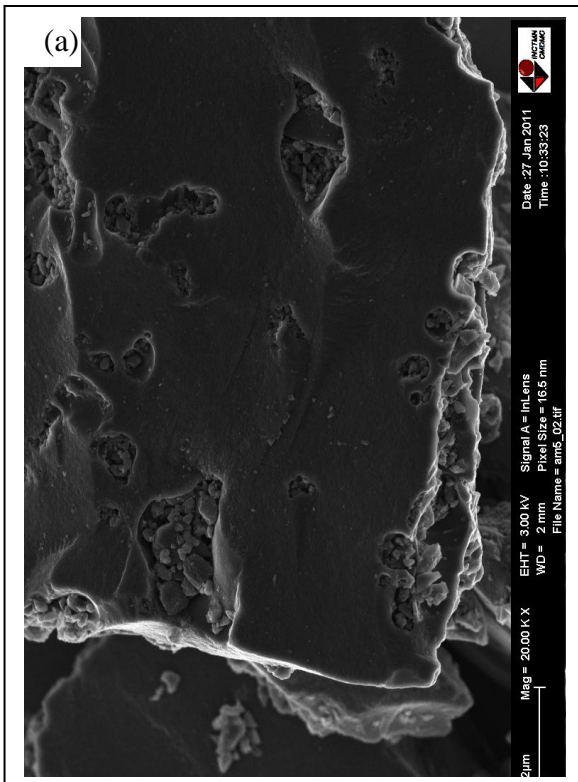
**Figura 5.10** – Micrografias eletrônicas de varredura FE-SEM dos catalisadores SACDI (a) e SACAR (b)



**Figura 5.11** – Micrografias eletrônicas de varredura FE-SEM dos catalisadores SMWDI (a) e SMWAR (b).



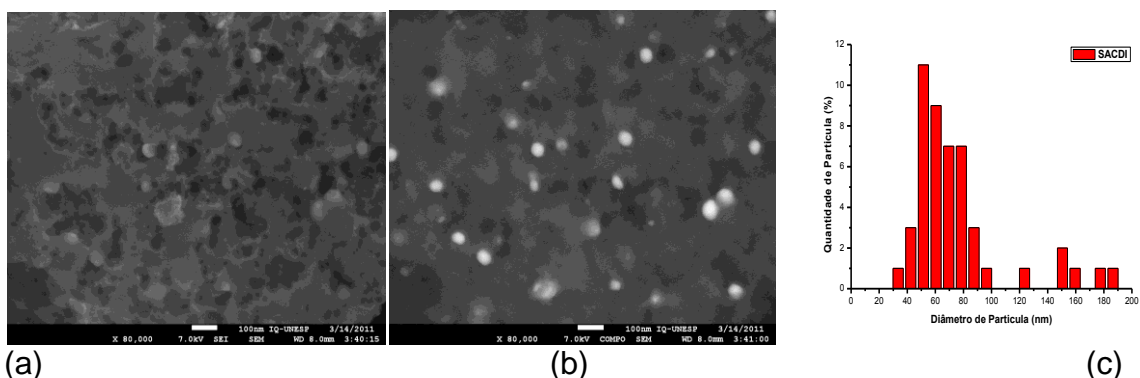
**Figura 5.12** – Micrografias eletrônicas de varredura FE-SEM dos catalisadores EACDI (a) e EACAR (b).



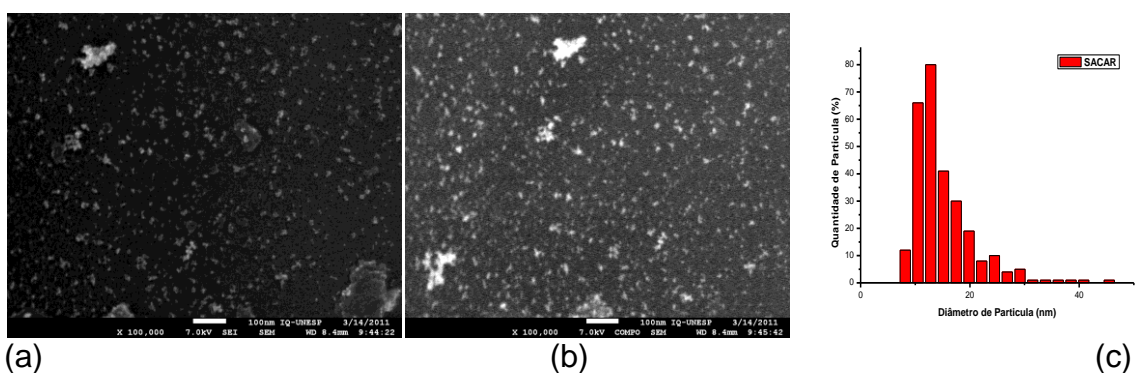
**Figura 5.13** – Micrografias eletrônicas de varredura FE-SEM dos catalisadores EMWDI (a) e EMWAR (b).



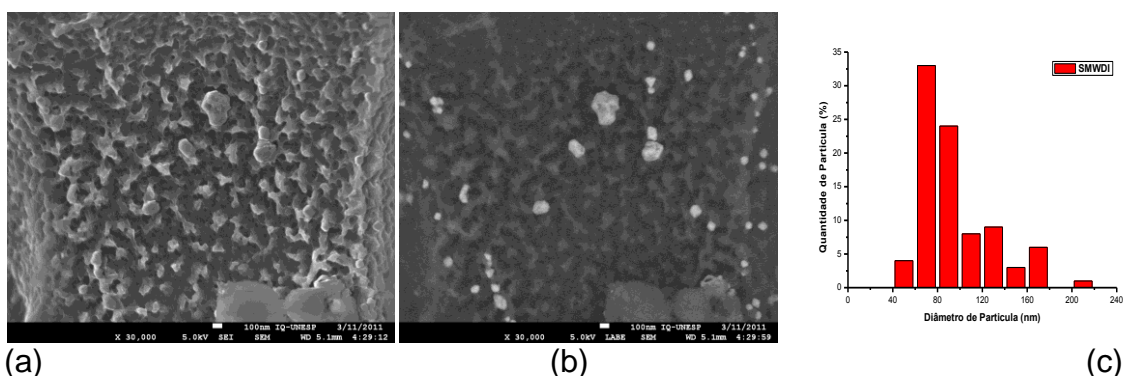
As Figuras 5.14 a 5.21 mostram as micrografias eletrônicas de varredura por FE-SEM e os histogramas do diâmetro de partícula para os catalisadores.



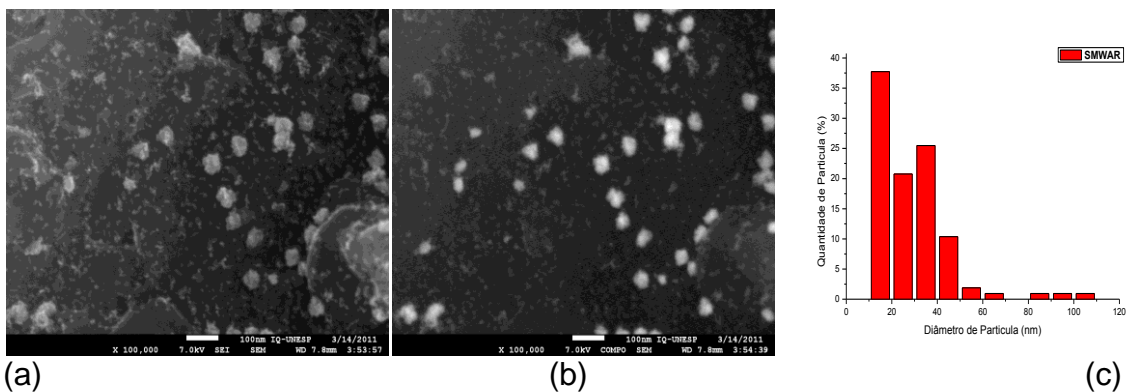
(a) (b) (c)  
**Figura 5.14** – (a) Micrografia FEG do SACDI, (b) Micrografia BSE do SACDI, (c) Histograma da distribuição do diâmetro de partícula do SACDI pelo BSE.



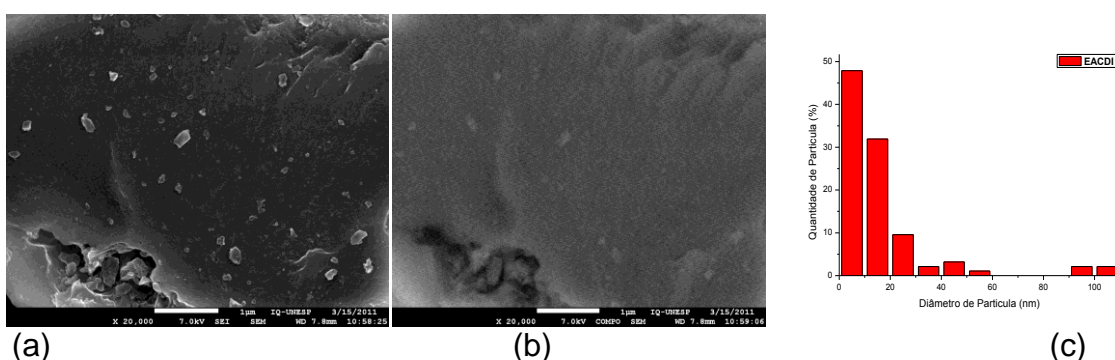
(a) (b) (c)  
**Figura 5.15** – (a) Micrografia FEG do SACAR, (b) Micrografia BSE do SACAR, (c) Histograma da distribuição do diâmetro de partícula do SACAR pelo BSE.



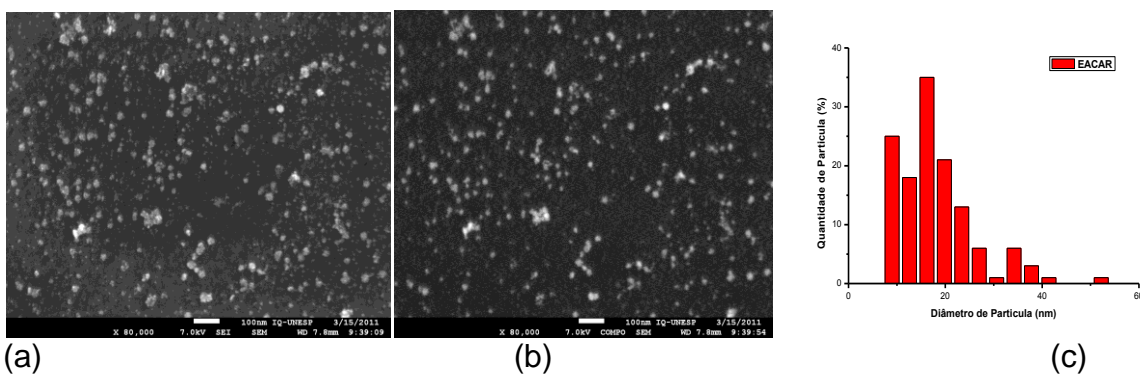
(a) (b) (c)  
**Figura 5.16** – (a) Micrografia FEG do SMWDI, (b) Micrografia BSE do SMWDI, (c) Histograma da distribuição do diâmetro de partícula do SMWDI pelo BSE.



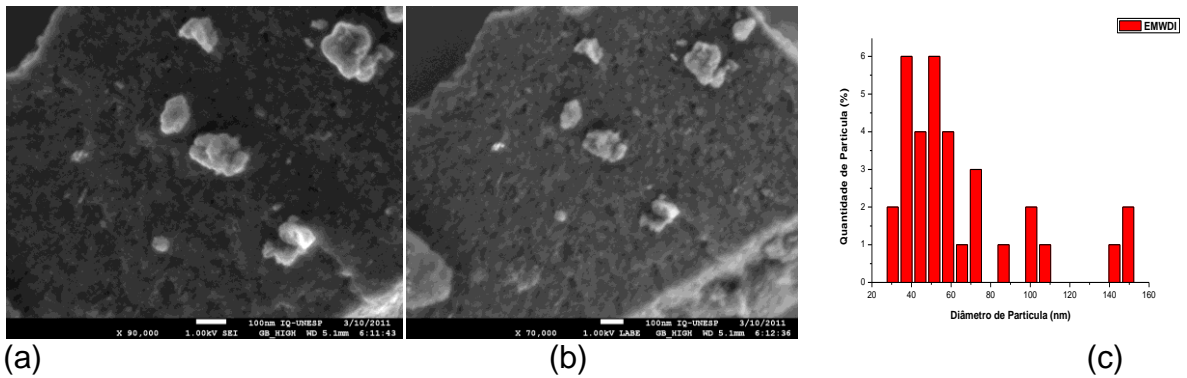
(a) (b) (c)  
**Figura 5.17** – (a) Micrografia FEG do SMWAR, (b) Micrografia BSE do SMWAR, (c) Histograma da distribuição do diâmetro de partícula do SMWAR pelo BSE.



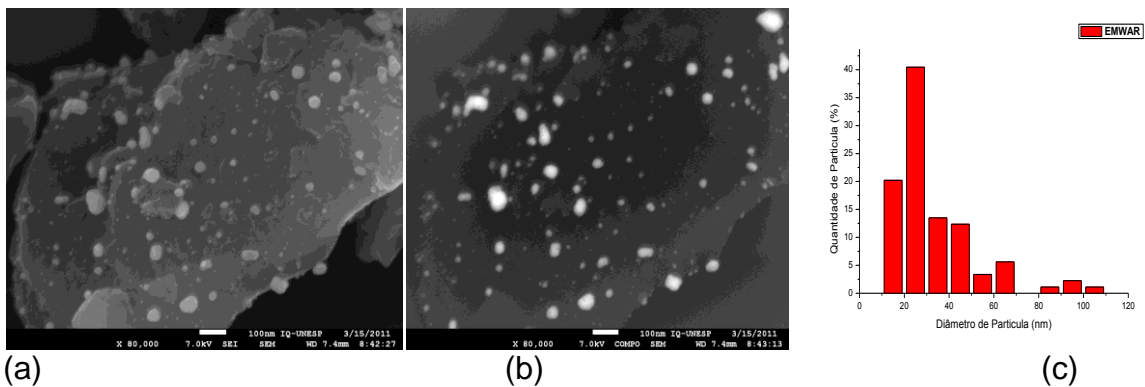
(a) (b) (c)  
**Figura 5.18** – (a) Micrografia FEG do EACDI, (b) Micrografia BSE do EACDI, (c) Histograma da distribuição do diâmetro de partícula do EACDI pelo FEG.



(a) (b) (c)  
**Figura 5.19** – (a) Micrografia FEG do EACAR, (b) Micrografia BSE do EACAR, (c) Histograma da distribuição do diâmetro de partícula do EACAR pelo BSE.



**Figura 5.20** – (a) Micrografia FEG do EMWDI, (b) Micrografia BSE do EMWDI, (c) Histograma da distribuição do diâmetro de partícula do EMWDI pelo BSE.



**Figura 5.21** – (a) Micrografia FEG do EMWAR, (b) Micrografia BSE do EMWAR, (c) Histograma da distribuição do diâmetro de partícula do EMWAR pelo BSE.

A Tabela 5.17 apresenta os diâmetros de partículas inferiores a uma dispersão de 10, 50 e 90 %.

**Tabela 5.17** – Distribuição do diâmetro (D) de partícula do metal depositado nos catalisadores.

| Catalisadores | D 10 % (nm) | D 50 % (nm) | D 90 % (nm) |
|---------------|-------------|-------------|-------------|
| SACDI         | 43,2        | 60,3        | 142         |
| SACAR         | 8,73        | 12,2        | 21,7        |
| SMWDI         | 52,5        | 76,1        | 143         |
| SMWAR         | 15,3        | 26,0        | 45,8        |
| EACDI         | 7,89        | 10,6        | 35,7        |
| EACAR         | 7,23        | 14,8        | 31,0        |
| EMWDI         | 32,0        | 49,3        | 105         |
| EMWAR         | 19,7        | 24,1        | 61,0        |

Através das micrografias obtidas pelo FE-SEM, observou-se que os catalisadores sintetizados por impregnação seca apresentam uma deposição

preferencial do metal nas paredes dos poros e em certas regiões formando aglomerados de partículas.

Os catalisadores sintetizados por impregnação seca mostram que a deposição do paládio ocorreu dentro dos poros, conforme as micrografias do FE-SEM.

Os catalisadores preparados por redução por álcool tendem a apresentar a fase ativa dispersa sobre a superfície externa do suporte catalítico com tamanhos e distribuição de partícula uniformes.

A distribuição do diâmetro de partícula da fase ativa para os catalisadores foram estimadas a partir das micrografias do FE-SEM. Analisando-se a Tabela 5.17, observa-se que os catalisadores que apresentaram as menores partículas (EACAR, EACDI, EMWAR, EMWDI) possuem maior área superficial, caracterizados por uma estrutura microporosa. Percebe-se que as partículas dos catalisadores preparados por redução por álcool são menores em relação aos sintetizados por impregnação seca.

Algumas micrografias mostram que os catalisadores são caracterizados por uma distribuição bimodal para o tamanho de partícula (EMWAR, EACAR, SMWAR). Tal resultado é corroborado pelos seus histogramas. Este efeito pode ser atribuído à forma de interação das espécies de paládio com a superfície carbonácea durante a preparação do catalisador.

Vale salientar que houve uma diferença entre os diâmetros médios de partícula, obtidos por microscopia eletrônica (FE-SEM), e os calculados a partir dos valores de quimissorção de  $H_2$ , esta diferença pode estar associado à presença de pequenas partículas de paládio, não detectáveis por FE-SEM, porém ativas nas medidas de quimissorção.

Pela Tabela 5.17, verifica-se que o método de redução por álcool fornece dispersões homogêneas das nanopartículas metálicas que são pequenas e apresentam-se bem distribuídas na superfície catalítica.

### **5.3 – Avaliação catalítica dos catalisadores Pd/C.**

As análises de cromatografia gasosa permitiram identificar o produto com o espectrômetro de massa e associar o composto pela similaridade no banco de



dados do software. Além disso, possibilitou a determinação da concentração dos hidrocarbonetos saturados, insaturados e aromáticos e do octadecanol presentes na mistura final da reação de descarboxilação do ácido esteárico para os diferentes tipos de catalisadores. Estes resultados estão em concordância com os de Kubicková et al., 2005 ; Snare et al., 2006 ; Mäki-Arvela et al., 2007 ; Simakova et al., 2011.

A descarboxilação catalítica do ácido esteárico sobre o catalisador heterogêneo Pd/C foi eficiente na seletividade para a formação do produto desejado, o heptadecano (tempo de retenção 34,8 minutos).

Os resultados da cromatografia mostraram uma mistura de compostos, com tempos de retenção próximos, identificados pela similaridade dos fragmentos da espectrometria de massa, como sendo uma mistura de isômeros posicionais, para alguns dos picos encontrados. Como não se dispunha de padrões para estes produtos, optou-se por chamá-los de heptadecenos (tempo de retenção de 34,1 minutos), octadecenos (tempo de retenção de 35,8 minutos) e aromáticos (tempo de retenção de 48,2 minutos).

Muito embora os heptadecenos tenham sido encontrados para todos os catalisadores, os demais produtos só foram observados para alguns catalisadores preparados com o carvão da bainha da palmeira de manila. Este resultado pode ser indicativo de uma menor seletividade decorrente deste suporte catalítico.

Foi identificada a possibilidade do undecilbenzeno e do dodecilbenzeno para os aromáticos, com graus de similaridade próximos (83 % e 76 %, respectivamente). No trabalho de SNARE et al. (2006); SIMAKOVA et al. (2011) é relatada a produção de undecilbenzeno. Formou-se também um produto cujos fragmentos analisados seriam de um álcool, segundo o espectrômetro de massas, com similaridade de 77 % com o octadecanol. Este resultado só foi observado para o catalisador SACDI (Anexo - Tabela 2, Figura 2), não tendo sido relatado na literatura.

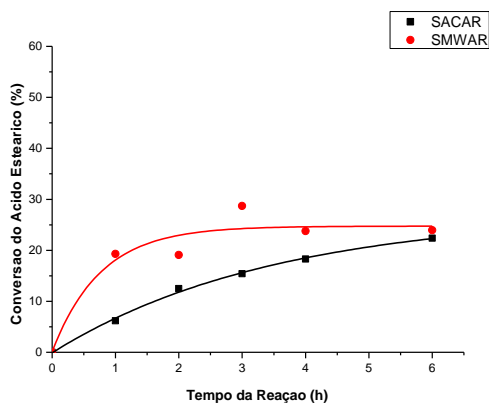
Segundo KUBICKOVÁ et al. (2005), a formação de outros hidrocarbonetos insaturados ocorre no início da reação com a desidrogenação do ácido esteárico seguida da descarboxilação destes produtos. Para estes autores a formação destes aromáticos pode causar a desativação, uma vez que estes se adsorvem fortemente ao catalisador.

Os resultados de conversão do ácido esteárico são apresentados nas Figuras 5.22 a 5.25. As Figuras 5.26 a 5.29 se referem à seletividade de formação do heptadecano, na reação de descarboxilação do ácido esteárico. Optou-se por fazer a comparação destes resultados, agrupando-se os catalisadores com o mesmo tipo de carvão e preparação, mas com diferentes ativações do suporte.

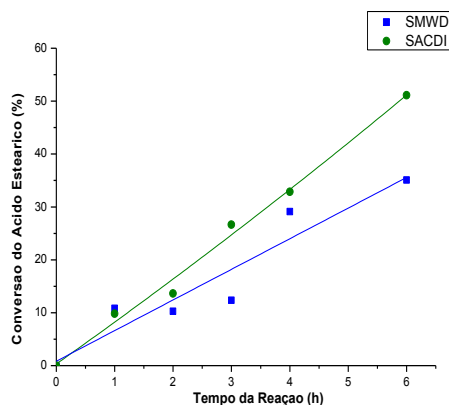
A conversão foi descrita da seguinte forma:

$$X = \frac{nAE^i - nAE^f}{nAE^i} \quad (\text{Equação. 5.1})$$

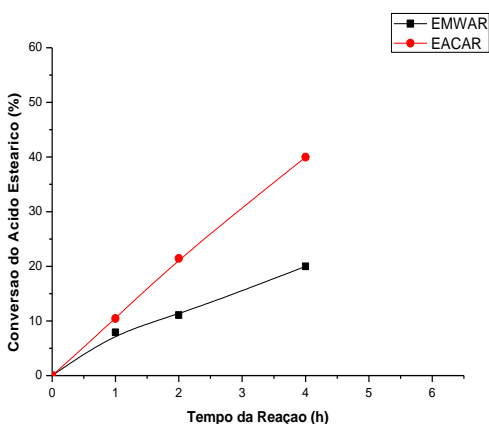
Onde: X é a conversão do ácido esteárico;  $nAE^i$  é o número de mol inicial e  $nAE^f$  é o número de mol final do ácido esteárico na reação.



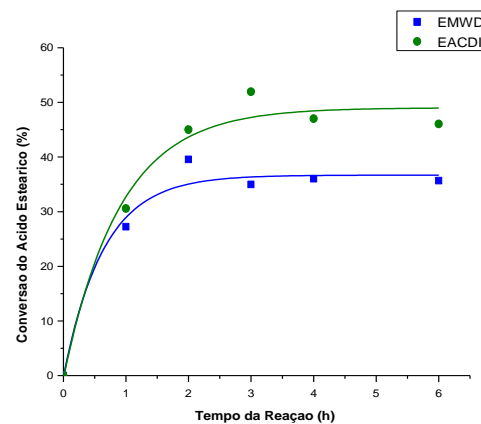
**Figura 5.22** – Conversão do ácido esteárico para os catalisadores SACAR e SMWAR em função do tempo da reação.



**Figura 5.23** – Conversão do ácido esteárico para os catalisadores SMWDI e SACDI em função do tempo da reação.



**Figura 5.24** – Conversão do ácido esteárico para os catalisadores EMWAR e EACAR em função do tempo da reação.



**Figura 5.25** – Conversão do ácido esteárico para os catalisadores EMWDI e EACDI em função do tempo da reação.

Os resultados apresentados nas Figuras 5.22 a 5.25 mostraram conversões maiores para os catalisadores sintetizados por impregnação seca, se comparados aos catalisadores preparados por redução por álcool, independentemente do tipo de carvão ou de sua forma de ativação. Estes resultados estão concordantes com os de quimissorção de H<sub>2</sub>, pois estes catalisadores, sintetizados por impregnação seca, apresentaram dispersões metálicas mais altas.

Percebe-se que os catalisadores EACDI e EMWDI (Figura 5.25) apresentaram elevada atividade catalítica para tempos de reação pequenos (com 1 e/ou 2 horas). Este comportamento pode estar associado ao método de preparação dos mesmos, uma vez que estes catalisadores apresentaram valores de dispersão mais elevados.

Os catalisadores SACAR e SMWAR (Figura 5.22) apresentaram menores conversões para a reação de descarboxilação e baixa dispersão metálica.

Observando-se os resultados do conjunto de catalisadores SACDI/EACDI e SACAR/EACAR evidencia-se, mais uma vez a importância do método de preparação utilizado. Ambos os catalisadores preparados por impregnação seca ou por redução por álcool apresentaram comportamentos semelhantes, tanto em relação à sua dispersão metálica, quanto em relação aos dados de conversão.

Os catalisadores derivados da bainha da palmeira de manila, sintetizados por impregnação seca (Figura 5.23), mostraram um comportamento com conversão crescente, enquanto que os derivados do endocarpo do coco da baía (Figura 5.25) com aproximadamente 3 horas de reação, alcançaram o máximo e se estabilizaram. Para estes catalisadores, o tratamento ácido foi melhor na atividade catalítica comparados aos com ativação por microondas.

Observa-se para os catalisadores provenientes da bainha da palmeira de manila (Figura 5.22) preparados pelo método de redução por álcool, tenderam a se estabilizarem em aproximadamente 3 horas de reação. Já os derivados do endocarpo do coco da baía (Figura 5.24) apresentaram comportamentos crescentes de conversão.

Os catalisadores SACAR e SMWAR (Figura 5.22) e EACDI e EMWDI (Figura 5.25) apresentaram patamares de conversão para o ácido esteárico após, aproximadamente 3 horas, o que indicaria um processo de desativação destes catalisadores por envenenamento com CO e/ou coqueificação, ou ainda pelo

estabelecimento de um estado estacionário, devido às elevadas concentrações dos produtos gasosos no sistema reacional.

Para o catalisador houve dificuldade na manutenção da temperatura reacional. Este parâmetro variou entre 336 e 343 °C, não sendo alcançada a temperatura de 350 °C, observada para os demais catalisadores. Uma vez que a temperatura é um parâmetro extremamente sensível, este fato pode explicar o comportamento diferenciado para este catalisador.

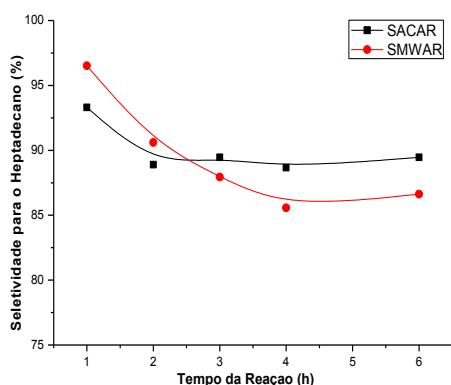
A desativação dos catalisadores Pd/C, neste tipo de reação, já havia sido observada por MAKI-ARVELA et al. (2008) e LESTARI et al. (2009). Estes autores associaram esta desativação a dois possíveis fatores. Um deles seria a elevada afinidade entre os sítios ativos do paládio e o monóxido de carbono, produzido pela descarboxilação do ácido graxo e o segundo devido à coqueificação provocada por baixas concentrações de hidrogênio no meio reacional gasoso.

É importante salientar que o sistema reacional utilizado nesta dissertação era um Reator Parr em batelada, enquanto o utilizado pelos autores, citados anteriormente, era um sistema semi-batelada, onde os produtos gasosos eram removidos continuamente.

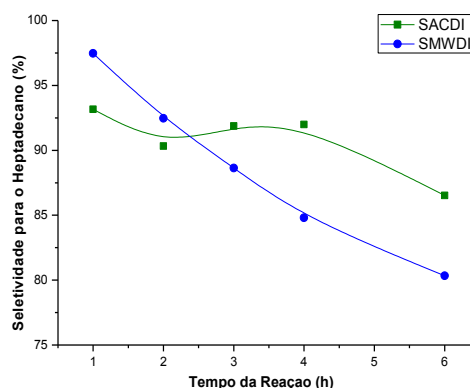
Durante os testes catalíticos observou-se um elevado aumento da pressão, de origem autógena. No início do teste catalítico a pressão de hidrogênio submetida era de 16 psi, já ao final do mesmo (seis horas de corrida), observava-se uma pressão de aproximadamente 320 psi.

O acúmulo destes produtos gasosos, principalmente CO e CO<sub>2</sub> poderia atuar no deslocamento do equilíbrio da reação no sentido dos reagentes, dificultando a avaliação efetiva dos catalisadores.

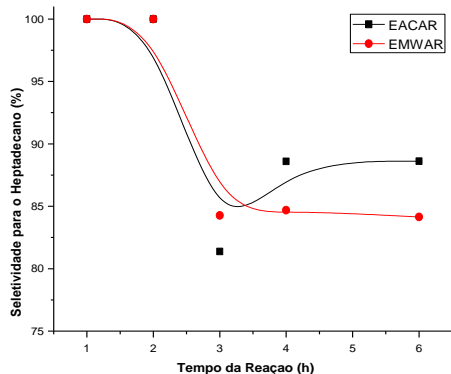
As Figuras 5.26 a 5.29 apresentam as curvas de variação de seletividade em relação ao heptadecano, em função do tempo de reação para os catalisadores analisados.



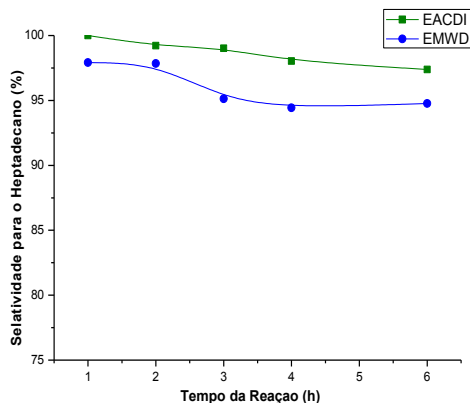
**Figura 5.26** – A seletividade do hidrocarboneto heptadecano para os catalisadores SACAR e SMWAR em função do tempo da reação.



**Figura 5.27** – A seletividade do hidrocarboneto heptadecano para os catalisadores SACDI e SMWDI em função do tempo da reação.



**Figura 5.28** – A seletividade do hidrocarboneto heptadecano para os catalisadores EACAR e EMWAR em função do tempo da reação.



**Figura 5.29** – A seletividade do hidrocarboneto heptadecano para os catalisadores EACDI e EMWDI em função do tempo da reação.

Observa-se que os catalisadores que apresentaram melhor seletividade para o heptadecano foram os derivados do endocarpo do coco da baía (Figura 5.28 e 5.29), muito embora os catalisadores EACDI e EMWDI (Figura 5.29) tenham apresentado desativação após aproximadamente 3 horas de reação.

Os catalisadores derivados da bainha da palmeira de Manila preparados por redução por álcool (Figura 5.26) e os derivados do endocarpo do coco da baía, preparados por impregnação seca (Figura 5.29) mostram uma seletividade elevada para tempos de reação pequenos (com 1 e/ou 2h).

Percebe-se que os catalisadores SACDI e SMWDI (Figura 5.27) e EACAR e EMWAR (Figura 5.28) mostram variações elevadas na seletividade do heptadecano com o tempo total de reação (variações de aproximadamente 15 % na seletividade).

As seletividades para os catalisadores cujos suportes foram previamente ativados quimicamente (SACAR, SACDI, EACAR e EACDI) foram melhores que para os catalisadores correspondentes, preparados com tratamento hidrotermal por microondas, conforme pode ser observado nas Figuras 5.26 a 5.29. Este comportamento diferenciado na seletividade destes catalisadores pode estar associado a uma maior concentração de sítios ácidos na superfície catalítica, favorecendo a ancoragem da fase metálica com maior interação na superfície, estes resultados estão de acordo com o ponto de carga zero (PCZ) (ver Figura 5.4).

# **Capítulo VI**

## **Conclusões**

## 6 – CONCLUSÕES

✓ A seleção das matérias primas foi efetiva, uma vez que os resultados de caracterização dos carvões produzidos, a partir do endocarpo do coco da baía e da bainha da palmeira de manila, evidenciaram características distintas para ambos os carvões produzidos.

✓ Os métodos escolhidos para ativação dos carvões, quais sejam a ativação química por solução de  $\text{HNO}_3$  e o tratamento hidrotermal por microondas, levaram a carvões ativados com características distintas da matéria prima empregada, o que evidencia a eficiência dos mesmos.

✓ A comparação entre as técnicas de deposição da fase metálica nos suportes (impregnação seca e redução por álcool) foram efetivas na preparação de catalisadores 2 % Pd/C com diferentes dispersões metálicas e diferentes comportamentos catalíticos frente à descarboxilação do ácido esteárico.

✓ Existem fortes indícios que os principais grupos oxigenados responsáveis pelo ancoramento das partículas de paládio no suporte carbonáceo sejam os grupos carboxilatos ( $-\text{COO}_2^-$ ). Esta evidência é reforçada pelo desaparecimento da banda de absorção em  $1380\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de FTIR, após a preparação dos catalisadores Pd/C.

✓ Os catalisadores que apresentaram maiores velocidades iniciais de descarboxilação do ácido esteárico foram também aqueles que apresentaram desativação após aproximadamente 3 horas (SACAR, SMWAR, EACDI e EMWDI). Isto pode ter sido causado pelo envenenamento com CO e/ou coqueificação, ou ainda pelo estabelecimento de um estado estacionário, devido às elevadas concentrações dos produtos gasosos no sistema reacional.

✓ Os resultados de caracterização da fase metálica do catalisador, associados aos resultados dos testes catalíticos comprovaram que o método de ativação do carvão, associado ao método de deposição da fase metálica se mostraram muito mais relevantes que a escolha da matéria prima a ser utilizada na preparação do carvão.

✓ Os catalisadores preparados pelo método de impregnação seca mostraram melhores resultados de dispersão da fase metálica e de diâmetro médio de partícula de paládio que os catalisadores preparados por redução por álcool.



✓ O efeito do pH da solução precursora na preparação de catalisadores Pd/C a partir do método da redução por álcool se mostrou de suma importância para o controle da dispersão da fase metálica e do diâmetro médio das partículas de paládio.

✓ Independentemente da matéria prima selecionada e do método de preparação do catalisador, suportes ativados por tratamento ácido convencional geraram catalisadores com melhores resultados de dispersão da fase metálica do que os catalisadores cujos suportes sofreram tratamento hidrotermal por microondas.

✓ Os catalisadores preparados se mostraram ativos e seletivos na reação de descarboxilação do ácido esteárico, nas condições escolhidas, quais sejam reator em batelada, temperatura de 350 °C e tempo de reação de até 6 horas.

# **Capítulo VII**

## **Referências Bibliográficas**

## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADPOUR, A.; DO, D.D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*. **34**: 471-479, 1996.

ALVAREZ, G.F.; MAMLOUK, M.; KUMAR, S.M.S. Preparation and characterization of carbon-supported palladium nanoparticles for oxygen reduction in low temperature PEM fuels cells. *J. Appl. Electro-Chem.* **41**: 925-937, 2011.

AMORIM, C.; YUAN, G.; PATTERSON, P.M.; KEANE, M.A. Catalytic hydrodechlorination over Pd supported on amorphous and structured carbon *J. Catal.* **234**: 268-281, 2005.

AYLOR, A. W.; LOBREE, L. J.; REIMER, J. A.; BELL, A. T. Investigations of the Dispersion of Pd in H-ZSM-5. *J. Catal.* **172**: 453-462, 1997.

BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The determination of pore volume and área distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **73**: 373-380, 1951.

BELLACHEMI, M.; RIOS, M.V.R.A.; ADDOUN, F.; SILVESTRE-ALBERO, J.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Preparation of activated carbon from date pits: Effect of the activation agent and liquid phase oxidation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **86**: 168-172, 2009.

BERNAS, H.; ERANEN, K.; SIMAKOVA, I.; LEINO, A.R.; KORDÁS, K.; MYLLYOJA, K.; ARVELA, P.M.; SALMI, T.; MURZIN, D.Y. Deoxygenation of dodecanoic acid under inert atmosphere. *Fuel.* **89**: 2033-2039, 2010.

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

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

BOONAMNUAYVITAYA, V.; CHAIYA, C.; TANTHAPANICHAKOON, S. J. The Preparation and Characterization of Activated Carbon from Coffee Residue. *Chem. Eng. JPN.* **37: 1504, 2004.**

BOONAMNUAYVITAYA, V.; SAE-UNG, V.; TANTHAPANICHAKOON, S. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Sep. Purif.* **42: 159, 2005.**

BORSATO, D.; ANTONIA, L.H.D.; GUEDES, C.L.B.; MAIA, E.C.R.; FREITAS, H.R.; MOREIRA, I.; SPACINO, K.R. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. *Quím. Nova.* **33: 1726-1731, 2010.**

BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M.S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J.P. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of analytical and applied pyrolysis.* **82: 70, 2008.**

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical Society.* **60: 309-319, 1938.**

BARRICHELLO, N. J., FARO, A. da C. Jr. **Caracterização de catalisadores.** Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, 1995. p. 111.

BRUM, S.S.; BIANCHI, M.L.; SILVA, V.L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A. Preparation and characterization of activated carbon produced from coffee waste. *Quim. Nova.* **31: 1048, 2008.**

BUDINOVA, T.; EKINCI, E.; YARDIN, F.; GRIMM, A.; BJORNBOOM, E.; MINKOVA, V.; GORONOVA, M. Characterization and application of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and water vapor activation. *Fuel Processing Technology.* **87: 899-905, 2006.**

BUENO, C.I.C.; CARVALHO, W.A. Remoção de chumbo(ii) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. *Quím. Nova.* **30: 1911-1918, 2007.**

BUERES, R.F.; ASEDEGBEGA-NIETO, E.; DÍAZ, E.; ORDÓNEZ, S.; DÍEZ, F.V. Preparation of carbon nanofibres supported palladium catalysts for hydrodechlorination reactions. *Catalysis Communications*. **9: 2080–2084, 2008.**

CASTILLA-MORENO, C.; CARRASCO-MARÍN, F.; LÓPEZ-RAMÓN, M.V.; ALVAREZ-MERINO, M.A. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon*. **39: 1415–1420, 2001.**

CASTRO, C.S.; GUERREIRO, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A.; GONÇALVES, M. Removal of organic compounds from water by activated carbon impregnated with iron oxide: combined action of adsorption and oxidation in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Quím. Nova*. **32: 1561, 2009.**

CARROLL, K.J.; REVELES, J.U.; SHULTZ, M.D.; KHANNA, S.N.; CARPENTER, E.E. Preparation of elemental Cu and Ni nanoparticles by the polyol method: An experimental and theoretical approach. *Journal of Physical Chemistry C*. **115: 2656-2664, 2011.**

CHAVES, E.S.; SILVA, J.S.A.; SANTOS E.J.; SAINT'PIERRE, T.D.; FRESCURA, V.L.A.; CURTUIS, A.J. Calibration Techniques and Modifiers for the Determination of Cd, Pb and Tl in Biodiesel as Microemulsion by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc.* **21: 620-626, 2010.**

CHENG, N.; LV, H.; WANG, W.; MU, S.; PAN, M.; MARKEN, F. An aqueous synthesis for highly dispersed and active Pd/C catalysts for formic acid electro-oxidation. *Journal of Power Sources*. **195: 7246-7249, 2010.**

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R.J. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. *Carbon*. **43: 3132–3143, 2005.**

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. 1ª ed. São Paulo: Ed. Moderna; 1981.

CÓNSUL, J.M.D. *Estudo de catalisadores de paládio e paládio-molibdênio na decomposição de NO*. Programa de Pós-Graduação em Química, UFRJ, 2007. Tese de Doutorado, 125p

CUNHA, E.V.; FACCIN, F.; MORO, C.C.; e BENVENUTTI, E.V.; CASTRO, S.C. Estudo do efeito do cloreto em catalisadores de paládio usando a análise no infravermelho e de fotoelétrons excitados por raios x. *Quím. Nova.* **25: 392-392, 2002.**

CLAUDINO, A. *Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.* Florianópolis. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2003. Dissertação de Mestrado, 101p

CÓNSUL, J.M.D. *Estudo de catalisadores de paládio e paládio-molibdênio na decomposição de NO.* Programa de Pós-Graduação em Química, UFRS, 2007. Tese de Doutorado, 125p

DALLAGO, R.M.; BAIBICH, I.M.; GIGOLA, C. Catalisador Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: efeito do tamanho de partícula na atividade catalítica para combustão do CH<sub>4</sub>. *Quím. Nova.* **28: 952-956, 2005**

DAIFULLAH, A.A.M.; YAKOUT, S.M.; ELREEFY, S.A. adsorption of fluoride in aqueous using KMnO<sub>4</sub>- modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. *Journal of hazardous materials.* **147: 633-640, 2007.**

DOMINGO-GARCÍA, M.; LÓPEZ-GARZÓN, F.J.; PÉREZ-MENDOZA, M. Effect of Some Oxidation Treatments on the Textural Characteristics and Surface Chemical Nature of an Activated Carbon. *Journal of Colloid and Interface Science.* **222: 233-240, 2000.**

FARRAUTO, R. J.; LAMPERT, J.; HOBSON, M.C.; WATERMAN, E. Aerosol Synthesis of Supported Metal and Metal Oxide Systems and their Catalytic Applications. *Appl. Catal., B* **6: 263, 1995.**

FERREIRA, H.S.; RANGEL, M.C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potenciais de aplicação em catálise. *Quím. Nova.* **32: 1860-1870, 2009.**

FERNANDES, J.S.; MEDEIROS, L.L.; JAGUARIBE, E.F.; SOUZA, A.G.; SANTOS, I.M.G.; MAIA, A.S. Estudo da ativação de carvões por microondas, para suporte catalítico. Anais do 8º ENCAT – Regional 1. Natal – RN, 2010.

FERREIRA, H.A.R. Catalisadores binários e ternários à base de Pt, Sn e Mo para aplicações em células a combustível. Programa de Pós-graduação em Química, UFPB, 2010, tese de Doutorado, 107p

FIGUEIREDO, J.L.; PEREIRA, M.F.R.; FREITAS, M.M.A.; ÓRFÃO, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. **37**: 1379–1389, 1999.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise Heterogênea**. 2ª ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian; 2007.

FIDALGO, B.; ZUBIZARRETA, L.; BERMÚDEZ, J.M.; ARENILLAS, A.; MENÉDEZ, J.A. Synthesis of carbon-supported nickel catalysts for the dry reforming of CH<sub>4</sub>. *Fuel processing technology*. **91**: 765, 2010.

GAI, P. L.; BOYES, E. D. **Electron Microscopy in Heterogeneous Catalysis**. Forthcoming. USA: IOP – institute of physics publishing; 2003.

GONÇALVES, M. *Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental*. Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, UFLA, 2008. Tese de Doutorado, 191p

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. *Quím. Nova*. **32**: 582-587, 2009.

GOERKE, O.; PFEIFER, P.; SCHUBERT, K. Water gas shift reaction and selective oxidation of CO in microreactors. *Appl. Catal. A***263**: 11-18, 2004.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface area and Porosity**. 2ª edição. São Paulo: AP – Academic Press, 1982.

GUIMARÃES, I. S. *Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO<sub>3</sub> e uma investigação sobre o método de Boehm*. João Pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Dissertação de Mestrado, 63p

GUILARDUCI, V.V.; MESQUITA, J.P.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F. Phenol adsorption on commercial active carbon under alkaline conditions. *Quim. Nova.* **29: 1226, 2006.**

GUEDES, C.L.B.; ADÃO, D.C.; QUESSADA, T.P.; BORSATO, D.; GALÃO, O.F. avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. *Quim. Nova.* **4: 781-786, 2010.**

HAMDAQUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon – Part II models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials.* **147: 401-410, 2007.**

HOOST, T. E.; OTTO, K.; LAFRAMBOISE, K. A. FTIR Spectroscopy of nitric oxide adsorption on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Evidence of metal-support interaction. *J. Catal.* **155: 303-311, 1995.**

IMMER, J.G.; KELLY, M.J.; LAMB, H.H. Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids. *Applied Catalysis A: General.* **375: 134–139, 2010.**

JEN, P.H.; HSU, Y.H.; LIN, S.D. The activity and stability of Pd/C catalysts in benzene hydrogenation. *Catalysis Today.* **123: 133–141, 2007.**

JUNMING, X.; JIANCHUN, J.; YUNJUAN, S.; JIE, C. Production of hydrocarbon fuels from pyrolysis of soybean oils using a basic catalyst. *Bioresource Technology.* **101: 9803–9806, 2010.**

KANG, M.; BAE, Y.-S.; LEE, C.-H. Effect of heat treatment of activated carbon supports on the loading and activity of Pt catalyst. *Carbon.* **43: 1512–1516, 2005.**



KIKUCHI, Y.; QIAN, Q.; MACHIDA, M.; TATSUMOTO, H. Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb(II) adsorption from aqueous solution. *Carbon*. **44**: 195–202, 2006.

KUBICKOVÁ, I.; SNARE, M., ERANEN, K., ARVELA, P. M.; MURZIN, D.Y. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils. *Catalysis Today*. **106**: 197-200, 2005.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **40**: 1361, 1918.

LESTARI, S., SIMAKOVA, I., TOKAREV, A., ARVELA, P.M., ERANEN, K MURZIN, D.Y. Synthesis of biodiesel via deoxygenation of stearic acid over supported Pd/C catalyzt. *Catal. Lett.* **122**: 247-251, 2008.

LESTARI, S.; MAKI-ARVELA, S.; SIMAKOVA, I.; BELTRAMINI, J.; MAXLU, G.Q MURZIN, D.Y. Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid and Palmitic Acid in Semibatch Mode. *Catalysis Letters*. **130**: 48-51, 2009.

LIU, Z.; HONG, L.; THAM, M.P.; LIM, T.H.; JIANG, H. Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*. **161**: 831-835, 2006.

LIU, Z.; ZHANG, X.; HONG, L. Physical and electrochemical characterizations of nanostructured Pd/C and PdNi/C catalysts for methanol oxidation. *Electrochemistry Communications*. **11**: 925–928, 2009.

LIU, Q. S.; ZHENG, T.; LI, N.; WANG, P. ABULIKEMU, P. Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue *Applied Surface Science*. **256**: 3309, 2010.

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. *Quím. Nova*. **32**: 1596-1608, 2009.

MACIÁ-AGULLO, J.A.; MOORE, B.C.; CARZOLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon*. **42: 1367–1370, 2004.**

MÄKI-ARVELA, P.; SNARE, M., KUBICHOVA, I., ERANEN, K., WARNA, J. MURZIN, D.Y. Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives. *Energy & fuels*. **21: 30-41, 2007.**

MEDEIROS, L.L. *Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais*. João Pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Tese de Doutorado, 99p

MENÉNDEZ, J.A.; ARENILLAS, A.; FIDALGO, B.; FERNÁNDEZ, Y.; ZUBIZARRETA, E.G.; BERMÚDEZ, J.M. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*. **91: 1–8, 2010.**

MOURA, F.S.; SOUZA, S.O.; LIMA FILHO, N.M.; ABREU, C.A.M. Equilíbrio de adsorção de metano em carvão ativado. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador – BA, 2005, p. 1-4.

MOURÃO, P.A.M.; LAGINHAS, C.; CUSTÓDI, F.; NABAIS, J.M.V.; CARROTT, P.J.M.; CARROTT, M.M.L.R. Influence of oxidation process on the adsorption capacity of activated carbons from lignocellulosic precursors. *Fuel Processing Technology*. **92: 241–246, 2011.**

MOTA, C.J.A.; SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. *Quím. Nova*. **32: 639-648, 2009.**

MYLLYOJA, J., SIMAKOVA, I., SNARE, M., ARVELA, P.M., ERANEN, K. MURZIN, D.Y. Continuous decarboxylation of lauric acid over Pd/C catalyst. *Fuel*. **87: 3543-3549, 2008.**

NABAIS, J.M.V.; CARROTT, P.J.M; CARROTT, M.M.L.R.; MENÉNDEZ, J.A. Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating. *Carbon*. **42: 1315–1320, 2004.**

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds.** Fourth edition. Milwaukee: omega; 1986.

OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z; SANTOS, W.L.P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. *Quim. Nova na Escola*. **28: 3-8, 2008.**

OLIVEIRA, A. L. M. *Nanoestruturas de óxidos de Zinco obtidas pelo método hidrotermal de microondas doméstico.* Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2009. Dissertação, 124p

OKAL, J.; JANIYAK, T. Effectiveness and stability of commercial Pd/C catalysts in the hydrodechlorination of meta-substituted chlorobenzenes. *Applied Catalysis B: Environmental*. **92: 384–392, 2009.**

ORFÃO, J.J.M.; SILVA, A.I.M.; PEREIRA, J.C.V.; BARATA, S.A.; FONSECAB, I.M.; FARIA, P.C.C.; PEREIRA, M.F.R. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*. **296: 480-489, 2006.**

PARK, S.-J.; SHIN, J.-S.; SHIM, J.-W.; RYU, S.-K. Effect of acidic treatment on metal adsorptions of pitch-based activated carbon fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*. **275: 342–344, 2004.**

PEREIRA, L.G. *Catalisadores para HDS de combustíveis obtidos pelo método dos precursores poliméricos.* João pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2005. Tese de Doutorado,147p

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L.C.A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M.Preparation of activated carbon at low carbonization temperatures: utilization of FeCl<sub>3</sub> as an alternative activating agent. *Quím. Nova*. **31: 1296, 2008.**

PUZIY, A.M.; PODDUBNAYA, O.I.; ALONSO, A.M. Surface chemical of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*. **43: 2857-2863, 2005.**

QUEIROZ, G.M.; JACOMINO, V.M.F.; MENEZES, M.A.B. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de sete lagoas, minas gerais. *Quím. Nova*. **30: 1233-1239, 2007.**

RAMOS, P.H.; GUERREIRO, M.C.; RESENDE, E.C.; GONÇALVES, M. Production and characterization of activated carbon prepared from PVA defect coffee. *Quím. Nova*. **32: 1139, 2009.**

RAMOS, A.L.D.; MARQUES, J.J.; SANTOS, V.; FREITAS, L.S.; SANTOS, R.G.V.M.; SOUZA, M.M.V.M. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. *Quim. Nova*. **00: 1-13, 2011.**

RIBEIRO, E.B. *Estudo da Desoxigenação do Produto de Craqueamento Catalítico de Óleo de Mamona (Ricinus communis) na presença de diversos catalisadores*. Brasília. Programa de Pós-Graduação em química, UnB, 2006. Dissertação de Mestrado, 48p

RODRIGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*. **36: 159-170, 1998.**

ROCHA, M.G.C.; FRETU, R.; LANTERI, P. A combustão catalítica do metano: estudo estatístico do efeito das variáveis de preparação e pré-tratamento de catalisadores de paládio suportado sobre a atividade catalítica. *Quím. Nova*. **24: 167-171, 2001.**

ROMANENKO, K.V.; SIMONOV, P.A.; ABROSIMOV, A.G.; LAPINA, O.B.; FONSECA, A.; NAGY, J.B; D'ESPIROSE, J.B; FRAISSARD, J. Xe<sup>129</sup> NMR study of the localization of PdCl<sub>2</sub> supported on carbon nanotubes. *React. Kinet. catal. Lett.*, **90: 355-364, 2007.**

SAMPAIO, M.J.F. *Produção de biodiesel por catálise heterogênea*. Bragança. Programa de Pós-Graduação em engenharia química, IPB, 2008. Dissertação de mestrado, 70p

SANSEVERINO, A.M. Microondas em síntese orgânica. *Quím. Nova.* **25: 660-669, 2002.**

SHAOYONG, H.; CHANGBIN, Z.; HONG, H. In situ adsorption-catalysis system for the removal of o-xylene over an activated carbon supported pd catalyst. *Journal of Environmental Sciences.* **21: 985-990, 2009.**

SHAMSIJAZEYI, H.; KAGHAZCHI, T. Investigation of nitric acid treatment of activated carbon for enhanced aqueous mercury removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* **16: 852-858, 2010.**

SIMONOV, P.A.; YÜ, S.; TROITSKII, V.; LIKHOLOBOV, A. Preparation of the Pd/C catalysts: A molecular-nivel study of active site formation. *Kinetics and Catalysis.* **41, 255-269, 2000.**

SIMAKOVA, O.A.; SIMONOV, P.A.; ROMANENKO, A.V.; SIMAKOVA, I.L. Preparation of Pd/C catalyst via deposition of palladium hydroxide onto sibunit carbon and their application to partial hydrogenation of rapessed oil. *React. Kinet. catal. Lett.*, **95: 3-12, 2008.**

SILVA, J.B.; RODRIGUES, J.A.J; NONO, M.C.A.; *Caracterização de Materiais Catalíticos.* São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em engenharia e tecnologia espaciais/ciência e tecnologia de materiais e sensores, INPE, 2008. Tese de Doutorado, 71p

SIMAKOV, A., SIMAKOVA, I., MIGUEL, E., ARVELA, P.M., SIMAKOVA, O. MURZIN, D.Y. Deoxygenation of palmitic and stearic acid over supported Pd catalysts: effect of metal dispersion. *Applied Catalysis A: General.* **355: 100-108, 2009.**

SILVA, A.M.T.; MACHADO, B.F.; FIGUEREDO, J.L.; FARIAS, J.L. Controlling the surface chemistry of carbon xerogels using HNO<sub>3</sub>-hydrothermal oxidation. *Carbon.* **47: 1670 – 1679, 2009.**

SILVA, C.R.B.; CONCEIÇÃO, V.L.G.; LACHTER, E.R.; MOTA, C.J.A. Reação de esterificação do glicerol catalisada por sólidos ácidos. Universidade federal do rio de janeiro – Instituto de Química, 2010, Apostila, 06p

SIMAKOVA, I.; SIMAKOVA, O.; MARI-ARVELA, P.; MURZIN, D.Y. Decarboxylation of fatty acids over Pd supported on mesoporous carbon. *Catalysis Today*. **150: 28–31, 2010.**

SIMAKOVA, I.; ROZMYSLOWICZ, B.; SIMAKOVA, O. MÄKI-ARVELA, P.; SIMAKOV, A.; MURZIN, D.Y. Catalytic Deoxygenation of C18 Fatty Acids Over Mesoporous Pd/C Catalyst for Synthesis of Biofuels. *Top Catal.* **54: 460–466, 2011.**

SIMONOV, P.A.; SEMIKOLENOV, V.A.; LIKHOLOBOV, V.A.; BORONIN, A.I.; ERMAKOV, YU.I. Palladium catalysts on carbon supports. *Russian chemical bulletin*. **37: 2447-2451, 1988.**

SNARE, M., KUBICHOVA, I., ARVELA, P.M., ERANEN, K., WARNA, J, MURZIN, D.Y. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45: 5708-5715, 2006.**

SNARE, M., KUBICHOVA, I., ARVELA, P.M., ERANEN, K., WARNA, J. MURZIN, D.Y. Production of diesel fuel from renewable feeds: Kinetics of ethyl stearate decarboxylation. *Chemical Engineering Journal*. **134: 29-34, 2007a.**

SOUSA, K.S.; FILHA, V.L.S.A.; HUGO, V.; FONSECA, M.G.; ESPINOLA, J.G.P.; ARAKAKI, L.N.H. Quimissorção de cátions divalentes em sílica gel modificada com ácido tioglicólico a influência do ph e força iônica. *Quím. Nova*. **30: 528-534, 2007.**

SOARES, B.M.C.; SARON, E.L. Microanálise elementar de materiais: aplicações do sistema MEV-EDX. *CETEA-informativo*. **22: 1-4, 2010.**

SOMORJAI, G. A.; BORODKO, Y. G. Platinum-Maghemite Core–Shell Nanoparticles Using a Sequential Synthesis. *Catal. Lett.* **76: 1-5, 2001.**

SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; FRANCO, E.G.; LINARDI, M. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. *Quím. Nova*. **27: 648-654, 2004**

SUAREZ, P.A.Z.; LIMA, D.G.; SOARES, V.C.D.; RIBEIRO, E.B.; CARVALHO, D.A.; CARDOSO, E.C.V.; RASSI, F.C.; MUNDIM, K.C.; RUBIM, J.C. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **71: 987–996, 2004.**

SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, A.L.F.; RODRIGUES, J.P.; ALVES, M.B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Quím. Nova*. **32: 768-775, 2009.**

SUDARYANTO, Y.; HARTONO, S.B.; IRAWATY, W.; HINDARSO, H.; SMADJI, S. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresource Technology*. **97: 734–739, 2006.**

TAKAOKA, M.; YOKOKAWA, H.; TAKEDA, N. The effect of treatment of activated carbon by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or HNO<sub>3</sub> on the decomposition of pentachlorobenzene. *Applied Catalysis B: Environmental*. **74: 179–186, 2007.**

TEXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quím. Nova*. **24: 808-818, 2001.**

TERRA, J.; ANTUNES, A.M.; BUENO, M.I.M.S. Um método verde, rápido e simples para determinar o valor energético de farinhas e materiais matinais. *Quím. Nova*. **33: 1098, 2010.**

THAKUR, S. K.; SRIVATSAN, T.S.; GUPTA, M.; MATER. Synthesis and mechanical behavior of carbon nanotube–magnesium composites hybridized with nanoparticles of alumina *Scie. Eng. A* **466: 32-37, 2007.**

VIEIRA, F. T. *Redução de NO<sub>x</sub> por etanol em catalisador Pd-Ba/ZrO<sub>2</sub>*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2008. Dissertação, 114p

VICHI, F.M.; MANSOR, M.T.C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. *Quím. nova*. **32: 757-767, 2009.**

WANG, X.; HSING, I.M. Surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*. **47: 2981-2987, 2002.**

WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes phenols from water. *Separation and purification technology*. **47: 10, 2005a.**

YANG, T.; LUA, A.C. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science*. **267: 408–417, 2003.**

YANG, K.; PENG, J.; SRINIVASAKANNAN, C.; ZHANG, L.; XIA, H.; DUAN, X. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology*. **101: 6163–6169, 2010.**

YAGMUR, E.; OZMAK, M.; AKTAS, Z. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel*. **87: 3278–3285, 2008.**

YUEN, F.K.; HAMEED, B.H. Recent developments in the preparation and regeneration and activated carbon and microwaves. *Advances in colloid and interface science*. **149: 19, 2009.**

YU, X.; PICKUP, P.G. Mechanistic study of the deactivation of carbon supported Pd during formic acid oxidation. *Electrochemistry communications*. **11: 2012-2014, 2009.**

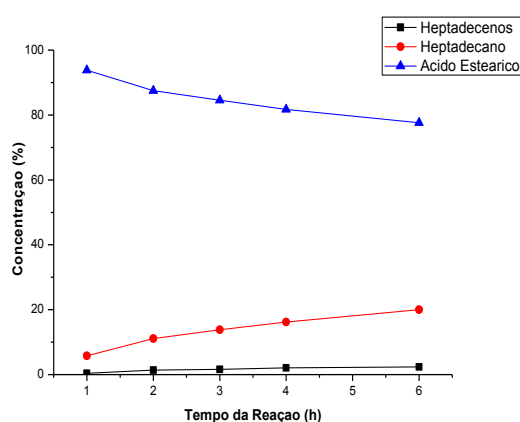
ZHANG, Z.; QU, W.; PENG, J.; ZHANG, L.; MA, X. Comparison between microwave and conventional thermal reactivations of spent activated carbon generated from vinyl acetate synthesis. *Desalination*. **249: 247–252, 2009.**



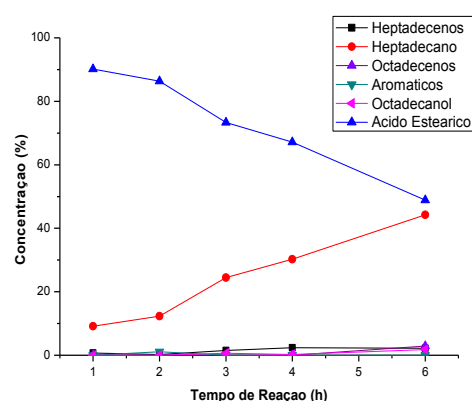
# Anexos

## Anexos

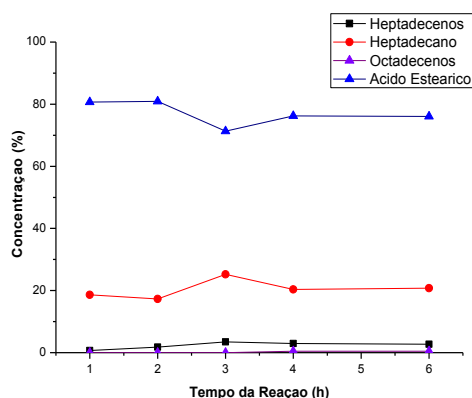
A avaliação da variação da concentração percentual molar dos produtos da reação de descarboxilação do ácido esteárico com o tempo é apresentada nas Figuras 1 a 8. Estes resultados foram obtidos a partir da análise cromatográfica com detector de espectrometria de massas dos produtos da reação. Os tempos de retenção apresentados são aproximados, em função da pequena variação possível entre cada análise.



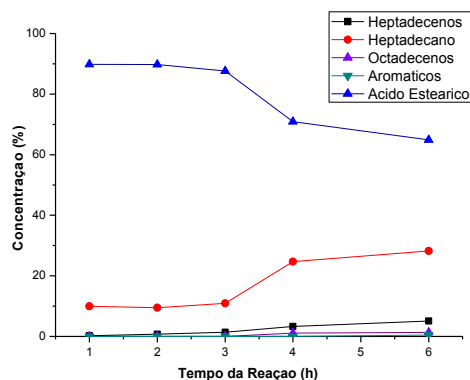
**Figura 1** – Variação da concentração percentual molar do catalisador SACAR em função do tempo da reação.



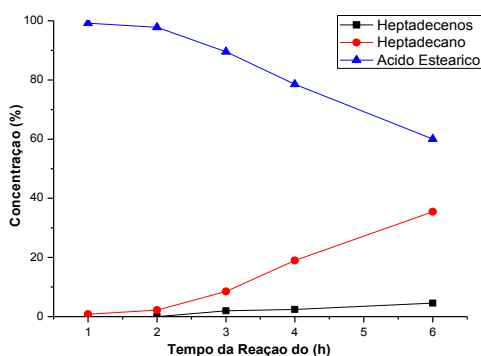
**Figura 2** – Variação da concentração percentual molar do catalisador SACDI em função do tempo da reação.



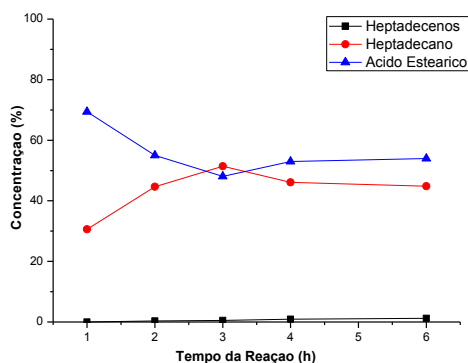
**Figura 3** – Variação da concentração percentual molar do catalisador SMWAR em função do tempo da reação.



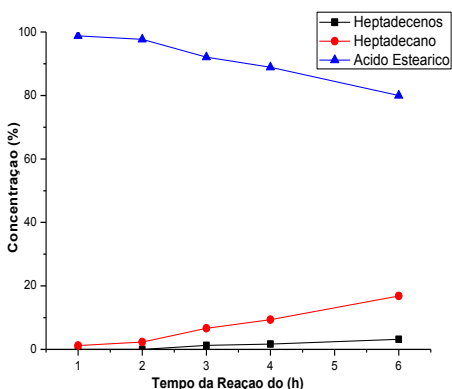
**Figura 4** – Variação da concentração percentual molar do catalisador SMWDI em função do tempo da reação.



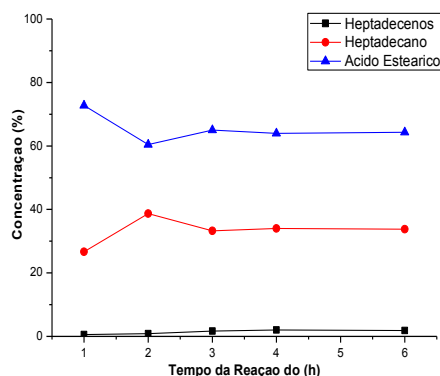
**Figura 5** – Variação da concentração percentual molar do catalisador EACAR em função do tempo da reação.



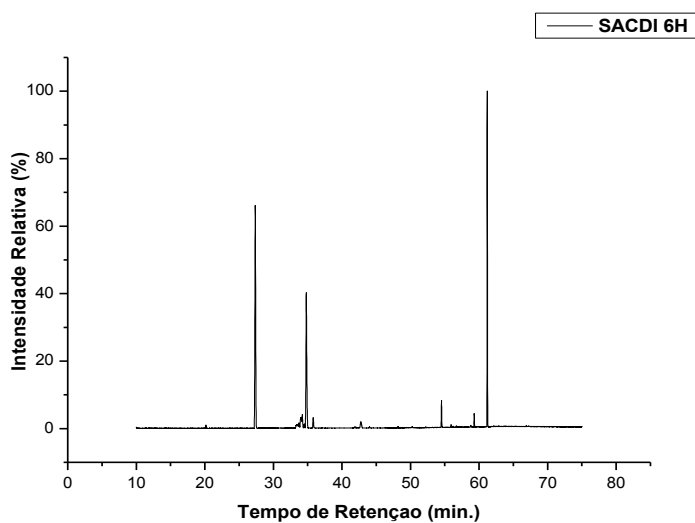
**Figura 6** – Variação da concentração percentual molar do catalisador EACDI em função do tempo da reação.



**Figura 7** – Variação da concentração percentual molar do catalisador EMWAR em função do tempo da reação.



**Figura 8** – Variação da concentração percentual molar do catalisador EMWDI em função do tempo da reação.



**Figura 9** – Cromatograma dos produtos da reação de descarboxilação do ácido estearico para o catalisador SACDI.