



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

PAULO HENRIQUE LAGO ARAUJO

POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COMO SUPORTE
CATALÍTICO NA DECOMPOSIÇÃO DE ÓXIDO NITROSO (N₂O)

Salvador
2006

PAULO HENRIQUE LAGO ARAUJO

**POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COMO SUPORTE
CATALÍTICO NA DECOMPOSIÇÃO DE ÓXIDO NITROSO (N₂O)**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

Salvador
2006

Araújo, Paulo Henrique Lago

Potencial de utilização de carvão ativado como suporte catalítico na decomposição de óxido nitroso (N₂O)/Paulo Henrique Lago Araújo. – Salvador : P. H. L. Araujo, 2006

95 f.

Orientadora: Professora Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2006.

TERMO DE APROVAÇÃO

A

Deus.

Adelina e Toninho (in memorian), avós e pais, por terem me mostrado a importância do conhecimento como forma de valorizar a vida.

Miralva Araújo, mãe biológica, pela vida.

Luiz Augusto Martins Cardoso, amigo, por ter me mostrado o caminho das ciências.

AGRADECIMENTOS

A Antonio Érrico e Adelina Mercês de Santana (*in memorian*) por terem me mostrado que a vida só encontra significado no conhecimento; mas que o conhecimento associado a ética, moral, honestidade, justiça, perseverança e bons pensamentos, transforma-se em sabedoria, e uma vida sábia, transcende gerações. Agradeço por me transmitirem, de seus modos, as suas experiências de vida.

À Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade pela indispensável orientação, acolhida, confiança, respeito, amizade e, sobretudo, pelo seu intrínseco caráter educador.

A Luiz Augusto Martins Cardoso, mestre, amigo, irmão e por muitas vezes, pai. Pessoa de valor indubitável, personalidade ímpar e, sobretudo dotado da capacidade de despertar pessoas para os caminhos do conhecimento científico.

Ao amigo-irmão Eliseu Rodrigues Rocha, supervisor da FAFEN/PETROBRÁS, por ter contribuído de modo ímpar para a conclusão deste trabalho. O trabalhador que estuda e, além de tudo isso, consegue ser um diferencial de luta, garra, respeito, honestidade, perseverança e hombridade. Sou-lhe eternamente grato!

Aos meus amigos do Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat), Suzana, Tânia, Mário, Artur Mascarenhas, Pimentel, Angélica, Walter, Marcelino, Roberto Fiscina, Erick Knopp, Fábio, Olivalter, Ednaldo, Janaína, Jessília, Maria Auxiliadora, Edeilza, Gabriel, Anna Carla, Cíntia, Ivana, Milena, Luis Filipe, Marcos, Carlos, Vinicius, Idalba e muito mais. Pessoas que souberam contribuir de diferentes formas para o êxito deste trabalho.

Aos meus amigos da Biblioteca Setorial de Química, Alice, Ana Hilda, Judite, Aliomar, Egídia, Altair e Rafael, que conservam um perfeito funcionamento daquela unidade, bem como pela presteza, compreensão e atenção sempre dispensada.

A Cristóvão Evangelista, eficiente secretário do PPGQ, pelo carisma e boa vontade sempre perceptível.

Aos honoráveis professores Humberto Testagrossa, Jorge David, Sérgio Ferreira, Antonio Celso Spínola, Jailson Bittencourt Andrade, Luiz Carvalho, Silvio Cunha, Luciana Silva e Miguel Fáscio, do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia e, ao professor Renan Tavares Figueiredo, da Universidade Tiradentes (UNIT/Se), pelo companheirismo e disposição em sanar dúvidas sempre que necessário.

Aos meus queridos amigos e professores da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia: Djalma Menezes, Rui Macedo, Edson Reis, Nádia Aragão, José Maximiliano Henriquez Sandoval (*in memoriam*), Luciano Sampaio, pessoas merecedoras de elevada estima e reservada consideração.

A todos os meus amigos que sempre me apoiaram e acreditaram nessa etapa de minha vida.

A CAPES, pela concessão da bolsa de estudos, apoio financeiro indispensável para a realização desse trabalho.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para o êxito desse trabalho, sempre confiando que esse é, apenas, mais um passo.

“Chemistry without catalysis would be a sword without a handle, a light without a brilliance, a bell without sound.”

A. Mittasch

RESUMO

O óxido nitroso é um gás que contribui fortemente para o aumento do efeito estufa e outros problemas ambientais. Por isso, torna-se necessário estudar e desenvolver sistemas catalíticos que propiciem o abatimento deste poluente, posto que seu tempo de vida é muito alto (cerca de 170 anos) e que sua concentração na atmosfera cresce a uma taxa anual de 0,2 a 0,3%. Nesse sentido, foram empregados catalisadores de cobre, cobalto e paládio suportados em carvão ativado, material que apresenta propriedades bastante desejadas, tais como elevada área superficial, propriedades redutoras e baixo custo, embora possa sofrer oxidação nas condições de reação. Para esse trabalho foi selecionado um carvão ativado de uso comum nas indústrias químicas para a remoção de impurezas de cargas gasosas e que, portanto, atende aos requisitos anteriormente pontuados. Os catalisadores preparados por impregnação difusional foram caracterizados e testados na decomposição de N_2O . Os experimentos foram realizados visando estabelecer as condições mais adequadas para o uso do carvão como suporte e a influência das interações metal-suporte e metal-metal na atividade catalítica. Além disso, os catalisadores foram investigados quanto a sua resistência a presença de oxigênio e vapor d'água nos efluentes reacionais. Estudos termoanalíticos sob N_2 , N_2O e O_2 indicam a faixa de temperatura adequada para uso do carvão ativado como suporte, ou seja, na qual a oxidação a CO/CO_2 não é significativa. Estudos em condições de isoconversão na faixa de temperatura superiores a $400^\circ C$, na qual a oxidação do carvão ativado é significativa, indicaram energias de ativação (E_a) entre 25 e $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Os resultados de atividade catalítica na decomposição de N_2O indicam que os catalisadores que contêm cobre e cobalto em sua composição apresentaram melhores conversões do que aqueles que contêm paládio. A atividade dos catalisadores foi fortemente inibida em presença de excessos de oxigênio e água. O carvão ativado apresentou uma alta eficiência na reação de decomposição catalítica do óxido nitroso (N_2O) por sua característica fortemente redutora. Tal fato dispensou utilização de agentes redutores conhecidos para a reação, como metano ou o propano. Os resultados obtidos e os métodos de caracterização estabelecidos neste estudo para o material de referência (Calgon S-Sorb) podem ser aplicados para outros materiais, fornecendo uma base para a avaliação do seu potencial de uso como suporte para a decomposição catalítica de N_2O .

ABSTRACTS

Nitrous oxide is a gas that heavily contributes to increase greenhouse gases and other environmental problems. Therefore, it becomes necessary to study and develop catalytic systems that provide the abatement of this pollutant, because its lifetime is very high (about 170 years) and its concentration in the atmosphere is growing at an annual rate of 0.2 to 0.3%. In this work, nitrous oxide decomposition was studied over catalysts based on copper, cobalt and palladium supported on activated carbon, a material that presents very desirable properties like high surface area, reducing properties and low cost, although it may undergo oxidation in the reaction conditions. An activated carbon of common use in chemical industries for gas cleaning was selected and met the requirements mentioned above. The catalysts were prepared by diffusional impregnation, characterized and tested in the decomposition of N_2O . The experiments were performed in order to establish the most appropriate conditions for the use of coal as a support, the influence of metal-support and metal-metal interactions in catalytic activity, water and oxygen resistance were investigated. Thermo analytical studies under N_2 , N_2O and O_2 atmospheres indicate that activated carbon is a suitable support in the temperature range in which the oxidation CO/CO_2 is not significant. Studies on isoconversion conditions at temperatures above $400^\circ C$, in which the oxidation of activated carbon is significant, indicated activation energies (E_a) between 25 and 50 kJ.mol^{-1} . The results of catalytic activity in N_2O decomposition show that the catalysts containing copper and cobalt in their composition showed better conversions than those containing palladium. The catalytic activity was strongly inhibited in the presence of excess oxygen and water. The activated carbon support also showed high efficiency in the reaction due to its strongly reducing properties, avoiding the use of reducing agents, such as methane or propane. The results and characterization methods employed in this study for the reference material (S-Sorb Calgon) can be applied to other carbon materials, providing a basis for assessing their potential use as support for the catalytic decomposition of N_2O .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Cartaz de 1845 que faz alusão a uma grande festa regada a óxido nitroso.....	21
Figura 2	Quantidades estimadas de emissão de óxido nitroso (N ₂ O) pelas principais fontes de origem antropogênica nos EUA, Rússia, Canadá e outros.....	24
Figura 3	Grupo do Carbono.....	31
Figura 4	Estrutura hexagonal da grafite.....	32
Figura 5	Buckminsterfulereno, C ₆₀	33
Figura 6	Rota de preparação dos catalisadores por impregnação.....	42
Figura 7	Montagem experimental para estudo de redução termoprogramada.....	45
Figura 8	Esquema do micro-reator tubular de leito fixo empregado nos testes catalíticos.....	49
Figura 9	Esquema de testes empregado na avaliação catalítica de decomposição de óxido nitroso para os catalisadores suportados em carvão ativado.....	50
Figura 10	Difratogramas de raios-X das amostras de catalisadores suportados em carvão.....	54
Figura 11	Isotermas de Adsorção e dessorção de nitrogênio (N ₂) a 77K, obtidas pelo método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) para os materiais estudados.....	57
Figura 12	Distribuição de tamanho de poros.....	59
Figura 13	Curva t-Plot para os catalisadores estudados.....	59
Figura 14	Representação esquemática do sistema poroso do carvão ativado.....	61
Figura 15	Micrografia MEV de uma amostra de carvão ativado.....	61
Figura 16	Espectro de FT-IR de N ₂ O adsorvido sobre Cu,Pd/C (HP-1) a 100°C.....	62
Figura 17	Perfis de redução termoprogramada dos materiais preparados por impregnação difusional.....	63
Figura 18	Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) das amostras de catalisadores em atmosfera de nitrogênio (N ₂).....	67
Figura 19	Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) das amostras de catalisadores em atmosfera de óxido nitroso (N ₂ O).....	68
Figura 20	Análise térmica dos catalisadores em atmosfera de oxigênio.	69
Figura 21	Curvas térmicas dos materiais em atmosfera de óxido nitroso (N ₂ O).....	71
Figura 22	Conversão (%) em função da temperatura T(K) para a etapa C de decomposição do suporte.....	72
Figura 23	Correlação entre as áreas específicas, BET e Langmuir, e as energias de ativação (E _a) para cada material.....	73
Figura 24	Decomposição direta de óxido nitroso ([N ₂ O]=2000ppm com balanço de Hélio (He) e GHSV=30.000h ⁻¹).....	75
Figura 25	Decomposição de óxido nitroso em presença de excesso de oxigênio.....	77
Figura 26	Decomposição de óxido nitroso em presença de oxigênio e vapor d'água.....	79

Figura 27	Medidas de produção de CO ₂ em presença de oxigênio.....	80
Figura 28	Medida da produção de CO ₂ em presença de oxigênio e vapor d'água.....	80
Figura 29	Os principais tipos de isotermas (a) e histerese (b).....	91
Figura 30	Grau de gaseificação do suporte para a taxa de aquecimento (β) de 5°C·min ⁻¹	94
Figura 31	Grau de gaseificação do suporte para a taxa de aquecimento (β) de 10°C·min ⁻¹	95
Figura 32	Grau de gaseificação do suporte para a taxa de aquecimento (β) de 20°C·min ⁻¹	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Limites máximos de emissão de NO _x segundo o Programa de Controle de Emissões Veiculares (PROCONVE) do Ministério do Meio Ambiente.....	18
Tabela 2	Estimativas de quantidades de óxido nitroso emitido por várias atividades de origem antropogênica.....	23
Tabela 3	Preparação dos catalisadores com as diferentes concentrações de metais.....	42
Tabela 4	Dimensões do microreator empregado nas reações catalíticas.....	49
Tabela 5	Parâmetros operacionais do cromatógrafo empregado para a análise dos gases de saída.....	51
Tabela 6	Análise elementar (%) das amostras, determinado por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (WD-FRX).....	53
Tabela 7	Características texturais dos materiais estudados.	56
Tabela 8	Perda de massa (%) dos catalisadores determinada por termogravimetria.....	66
Tabela 9	Energias de ativação para os materiais estudados.....	73
Tabela 10	Classificação dos poros segundo seu diâmetro.....	92

LISTAS DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
PROCONVE	Programa de Controle de Emissões Veiculares
SCR	Redução Catalítica Seletiva
NO_x	Óxidos de nitrogênio (NO + NO ₂)
TWC	Three-Way Catalysts (Catalisadores de três vias)
HDS	Hidrodessulfurização
β	Taxa de aquecimento
χ	Conversão de N ₂ O a N ₂ e O ₂
[N₂O]_b	Concentração de N ₂ O na reação em branco
[N₂O]_r	Concentração de N ₂ O na reação
r_{N_2O}	Taxa de atividade apresentada pelo catalisador na reação
F_{N2O}	Fluxo molar de N ₂ O
ω_{cat}	Massa de catalisador empregada na reação
GHSV	Velocidade espacial do gás por hora (Gas Hourly Spacial Velocity)
TPR	Temperature Programed Reduction (Redução Termoprogramada)
DCT	Detector de Condutividade Térmica
NO_x	Óxidos de nitrogênio NO e NO ₂
WD-XRF	Wave Dispersion – X-Ray Fluorescence (Fluorescência de raios-X com dispersão de onda)
DRX	Difratometria de Raios-X
BET	Brunnauer-Emmett-Teller
ppm	Parte por milhão
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
EPA	Environmental Protection Agency
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
CFC	Compostos gasosos de cloro, flúor e carbono (clorofluorcarbono)
BJH	Sigla atribuída ao método desenvolvido por Barret, Joyner & Halenda
dTG	Termogravimetria diferencial
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1. Introdução	17
2. Revisão Bibliográfica	20
2.1. Óxido nitroso (N ₂ O)	20
2.2. Fontes de emissão de óxido nitroso	22
2.3. O óxido nitroso e a poluição atmosférica	25
2.4. Abatimento catalítico do óxido nitroso	27
2.5. Mecanismos de decomposição do N ₂ O	29
3. O carvão ativado	31
3.1. A química do carbono	31
3.2. Carvão ativado	34
4. Objetivos	40
5. Materiais e métodos	41
5.1. Preparação dos catalisadores	41
5.2. Caracterização dos catalisadores	43
5.2.1. Análise química por fluorescência de raios-X (XRF)	43
5.2.2. Caracterização textural (BET e BJH)	43
5.2.3. Difractometria de raios-X (DRX)	44
5.2.4. Redução termoprogramada (TPR)	44
5.2.5. Ensaio termoanalítico	46
5.2.5.1. Termogravimetria e termogravimetria diferencial (TG/dTG)	46
5.2.5.2. Determinação dos parâmetros cinéticos na decomposição dos materiais	46
5.2.6. Infravermelho com transformada de Fourier	48
5.2.7. Medidas de atividade catalítica	48
6. Resultados e Discussão	53
6.1. Análise química elementar por fluorescência de raios-X	53
6.2. Difractometria de raios-X	53
6.3. Caracterização textural	55
6.3.1. Área superficial específica (BET)	55
6.3.2. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (BJH)	57
6.4. Espectroscopia de infravermelho	62
6.5. Redução a temperatura programada (TPR)	63
6.6. Ensaio termoanalítico	66
6.6.1. Análise termogravimétrica e termogravimétrica diferencial	66
6.6.2. Parâmetros cinéticos da reação de decomposição	71
6.7. Testes catalíticos	74
6.7.1. Decomposição direta de óxido nitroso	74
6.7.2. Efeito da adição de oxigênio	77
6.7.3. Efeito da adição de oxigênio e vapor d'água	78
7. Conclusões	82
8. Perspectivas e sugestões	83
9. Bibliografia	84
10. Anexos	91
11. Apêndices	93

1. Introdução

A Revolução Industrial que teve início no século XVIII mudou por completo os modos de produção e, conseqüentemente, os modos de vida. A evolução dos processos industriais chega à atualidade com grandes perspectivas e enormes desafios. Um dos maiores desafios da atualidade é fazer conviver as atividades industriais em consonância com o respeito ao ambiente, de modo que o desenvolvimento não comprometa a qualidade de vida das gerações futuras. Essa é a proposta de um desenvolvimento auto-sustentável.

As informações passaram a ser trocadas numa velocidade cada vez maior. A implementação de grandes redes de comunicação, tais como as de televisão e, principalmente, a internet, que interliga todas as partes do mundo em tempo real, possibilitaram que as notícias passassem a ser veiculadas numa frequência cada vez maior, sensibilizando a opinião pública para os graves problemas ambientais acarretados pela poluição do ar, das águas e dos solos.

Frente às pressões impostas pela nova condição global, passaram a existir cobranças de setores organizados da sociedade civil, organizações não-governamentais e diversas outras entidades, que vêm exigindo que os governos tomem medidas legais que visem reduzir a emissão de poluentes na atmosfera. Inicialmente, apenas alguns países desenvolvidos apresentavam políticas de controle de emissão de efluentes industriais gasosos, a exemplo dos EUA e Rússia, que já possuíam planos diretores que ordenavam tais emissões, desde 1997 [1]. Todavia, a preocupação crescente com o impacto ambiental das emissões industriais e automotivas estimulou o desenvolvimento de legislações específicas, as quais são aplicadas internacionalmente, tal como o Protocolo de Kyoto [2].

Com o surgimento de legislações cada vez mais rigorosas acerca da emissão de poluentes, tornou-se necessário o desenvolvimento de processos que não os emitam, as chamadas *tecnologias limpas*, bem como de alternativas de remoção dos poluentes nos efluentes industriais e automotivos, que são as chamadas *tecnologias de limpeza* [3]. Nesse sentido, a catálise heterogênea tem se mostrado uma importante ferramenta que auxilia a minorar os efeitos nocivos das emissões gasosas. Estes poluentes passariam por reações catalíticas antes de serem emitidos, convertendo-os em produtos inofensivos ao meio ambiente.

Entre as substâncias que são lançadas ao ar, em elevada quantidade, destacam-se os óxidos de nitrogênio (NO_x). Os mesmos são gerados por diversas fontes, tais como: produção de energia, automóveis, indústrias de ácido nítrico (HNO_3) e processos de combustão [3].

No Brasil já existem algumas legislações acerca da emissão dos óxidos de nitrogênio e de outros poluentes, a partir de fontes móveis. O CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente), através da resolução nº 3 do ano de 1990, que dispõe sobre a qualidade do ar, estabelece como limite anual médio uma quantidade de $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO_2 [4].

Através da resolução nº 297 do ano de 2002, o CONAMA estipulou para os veículos produzidos no Brasil a partir de 1º de janeiro de 2003 um limite máximo de emissão de hidrocarbonetos e NO_x de 3,0 g/km, valor este que deve ser reduzido a 1,2 g/km a partir de 1º de janeiro de 2005 [5]. A resolução 315 do ano de 2002 define novos limites de emissão de NO_x para os anos de 2007 e 2009, em função do tipo do veículo e da tecnologia pela qual opera, conforme Tabela 1 [6].

Tabela 1: Limites máximos de emissão de NO_x segundo o Programa de Controle de Emissões Veiculares (PROCONVE) do Ministério do Meio Ambiente [6].

Ano	Tecnologia	Veículos Leves ^a	Veículos Pesados ^b
2007	Ciclo Otto	0,25 g/km	0,43 g/km
	Ciclo Diesel	0,60 g/km	1,00 g/km
2009	Ciclo Otto	0,12 g/km	0,25 g/km
	Ciclo Diesel	0,25 g/km	0,43 g/km

^a Menor o igual a 1,7 ton

^b Maior que 1,7 ton.

A resolução CONAMA 342/2003 sobre os limites de emissão de NO_x estabelece para veículos leves um máximo de 0,30 g/km para os veículos fabricados a partir de 1º de janeiro de 2005 e de 0,15 g/km para os veículos fabricados a partir de 2009 [7].

Os óxidos de nitrogênio representam um perigo constante para o ambiente, pois aos mesmos são atribuídos vários problemas, tais como a chuva ácida, o efeito estufa e o aumento no buraco da camada de ozônio.

O abatimento desses gases tem mobilizado diversos centros de pesquisas, no intuito de desenvolver novos catalisadores ou processos limpos, que não emitam estes poluentes. Muitos catalisadores já foram descritos na literatura para o controle e abatimento de emissão de óxidos de nitrogênio, entre eles os que obtiveram os melhores resultados foram os catalisadores de metais nobres suportados, as hidrotalcitas calcinadas e os catalisadores de cobre trocados em zeólitos do tipo ZSM-5 [8].

Um dos fatores limitantes do uso de um catalisador em escala industrial é o seu custo. Uma alternativa para reduzir o preço de um material destes é tentar modificar um ou mais componentes, substituindo-o por outro de menor custo. Considerando-se que a maioria dos catalisadores que apresentam maior atividade é a base de metais nobres, tais como a platina, o paládio, o ródio, entre outros, de elevado custo. Sabendo que esses catalisadores são na maioria das vezes suportados, é possível então, substituir o suporte por outro que seja tão eficiente ou melhor que o anterior. Nesse sentido o carvão ativado possui características promissoras.

O carvão ativado é um dos melhores adsorventes que se tem conhecimento, pois sua área específica é muito grande, variando de 800 a 3000 m².g⁻¹. Pode ser empregado para a adsorção de moléculas pequenas, médias ou grandes em função de sua estrutura porosa, o que o habilita a ser usado para moléculas orgânicas ou inorgânicas. Sua capacidade adsortiva está intimamente ligada a sua área específica e distribuição de poros, sendo que a sua capacidade de adsorver espécies catiônicas ou aniônicas está diretamente relacionada à presença de grupos oxigenados em sua superfície [9].

As principais vantagens do uso de carvão ativado como suporte para catalisadores são a redução de custos no processo de fabricação e a facilidade de obtenção de matéria-prima. O carvão pode ser produzido a partir de diversos materiais carbonáceos, tais como caroços de azeitona, nó de pinho, madeira, serragem, bagaço de cana-de-açúcar, sementes de uva, ossos de animais, cascas de cacau e macadâmia, palha de milho, fibra de coco, madeira de reflorestamento, etc [10-14]. Visto por esse ângulo, a produção de carvão em larga escala pode promover o aproveitamento de materiais anteriormente descartado e sem possibilidade aparente de reutilização, o que faz do carvão ativado um material com um elevado valor agregado.

Nesse trabalho, o carvão ativado foi investigado como suporte para os metais cobre (Cu) e cobalto (Co), promovidos ou não com o paládio (Pd) e empregados na reação de decomposição de óxido nitroso (N_2O). O carvão ativado foi escolhido por sua versatilidade, pois além de servir como um eficiente suporte para a fase ativa, também pode participar favoravelmente na reação global, inclusive atuando como um agente redutor.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Óxido Nitroso (N_2O)

O óxido nitroso foi descoberto por Joseph Priestley em 1786, um ano após esse mesmo cientista ter descrito o oxigênio como um composto químico. A observação de Priestley o levou a concluir que o gás resultante da reação do ar nitroso (NO) com o ferro resultava em outro gás, que conferia à chama de uma vela um maior vigor na sua combustão, favorecendo o brilho intenso. Nessa época, a Teoria do Flogisto atingia o seu ápice, e este gás foi denominado de ar nitroso deflogisticado. Mais tarde, com a decadência da Teoria do Flogisto, este gás passou a ser conhecido como óxido nitroso (N_2O) [15].

Em 1798, Humphry David preparou e inalou o óxido nitroso e descobriu que ele produzia uma leve intoxicação que se caracterizava por vertigem, o que não representava grande risco a saúde humana. O gás nitroso deflogisticado passou a ser conhecido como gás hilariante, ou gás do riso [16]. Entretanto quando cheirado em quantidades maiores o óxido nitroso produz uma série de efeitos fisiológicos e psicológicos, tais como desorientação, alucinações auditivas e visuais, visão fixa e baixo limiar de dor (hipoalgia). No fim do século XVIII e início do século XIX, constituiu-se uma verdadeira moda na Europa, o ato de cheirar óxido nitroso, sendo que muitas festas eram organizadas e os convidados, mediante pagamento, podiam respirar óxido nitroso buscando uma maior espontaneidade em seus atos, tais como dançar, cantar, rir, falar, etc. A figura 1 mostra um cartaz da época (1845) anunciando uma grande festa, na qual haveria o consumo de boa quantidade de óxido nitroso [17].

Entretanto, um dos empregos mais nobres desse gás está relacionado à sua capacidade anestésica. Em 1844, o odontólogo americano Horace Wells foi submetido

a uma exodontia enquanto estava sob o efeito anestésico do óxido nitroso que havia inalado, sendo este fato um marco inicial no emprego do gás em procedimentos médicos dessa natureza. Tal prática se difundiu bastante entre os dentistas dos Estados Unidos por volta de 1860. No entanto, havia dúvidas quanto ao poder de sedação do óxido nitroso, sendo que a principal delas pairavam no fato de que a inalação de N₂O puro poderia levar a uma hipoxia – falta de oxigênio. Apenas em 1880 é que chegaram à conclusão de que era necessária a adição de cerca de 21% de oxigênio ao óxido nitroso [18].

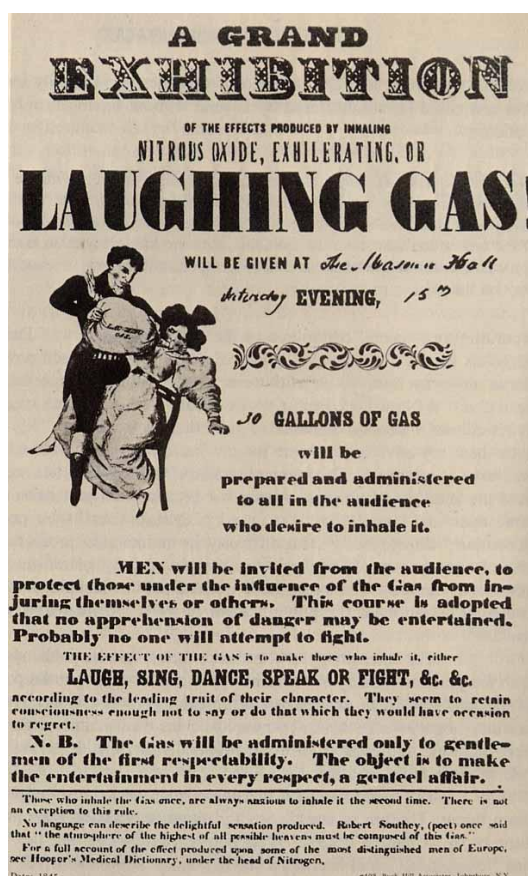


Figura 1: Cartaz de 1845 que faz alusão a uma grande festa regada a óxido nitroso [17].

Atualmente, o emprego de óxido nitroso é uma constante em hospitais, clínicas, ambulâncias, núcleos de recuperação pós-cirúrgicas, clínicas veterinárias, e principalmente, em procedimentos obstétricos nos quais se utiliza uma mistura 1:1 de óxido nitroso e oxigênio como sedativo, sendo administrado pelo próprio paciente. A maior vantagem do uso dessa substância na analgesia é que seus efeitos cessam quase que imediatamente após o término da inalação, propiciando uma recuperação muito rápida, pois esse se dissipa do corpo com muita facilidade.

Uma inalação simples do gás pode gerar efeitos que se estendem por no máximo 1 minuto, sendo que pode haver uma ação residual que permanece por mais alguns minutos [16, 18].

Se as práticas comuns de uso desse gás nos séculos passados foram, ao mesmo tempo exóticas e nobres, na atualidade se pensa duas vezes antes de utilizá-lo indiscriminadamente, porque descobriu-se que o óxido nitroso, mesmo em concentrações muito pequenas na atmosfera, contribui fortemente para o efeito estufa, participando ainda, na chuva ácida e destruição da camada de ozônio [19].

2.2. Fontes de Emissão de Óxido Nitroso.

O óxido nitroso é emitido por uma grande variedade de fontes de natureza biogênica e antropogênica. É produzido em processos microbiológicos nos solos e oceanos, bem como resultante das atividades humanas, como agricultura, indústrias, geração de energia e processamento de resíduos sólidos [20]. Entretanto, apenas 1% do óxido nitroso total emitido para a atmosfera é de origem antrópica.

Devido à crescente atividade industrial, as emissões de óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO}$, NO_2 e $\text{N}_y\text{O}_x = \text{N}_2\text{O}$, N_2O_3 , N_2O_4 e N_2O_5) aumentaram significativamente, provocando um aumento de cerca de 13% nos últimos duzentos anos e uma taxa anual de aumento que fica em torno de 0,25% ao ano [21].

A tabela 2 apresenta as principais fontes antropogênicas de emissão de N_2O , bem como as quantidades emitidas anualmente a partir de cada uma destas fontes [22].

Como pode ser visto na Tabela 2, a agricultura é uma das atividades antropogênicas que mais produz óxido nitroso. Este resulta da ação da bactéria *Rhizobium* que atua nas micorrizas das raízes das leguminosas, tais como o feijão, ervilha entre outras. Essa bactéria atua promovendo a nitrificação e denitrificação através de processos microbiológicos de fixação de nitrogênio, gerando como subproduto desse processo o óxido nitroso (N_2O) [22, 23].

No caso do Brasil, que é um país em vias de desenvolvimento, o aumento na emissão de N_2O a partir da agricultura deve-se ao aumento no uso de fertilizantes nitrogenados [24]. Países desenvolvidos como EUA, Rússia, Canadá e outros já apresentam uma política agrícola ordenada que normatiza entre outros aspectos, a quantidade de fertilizantes que pode ser ministrado por área plantada, objetivando

dessa forma reduzir os impactos ambientais causados pela emissão de poluentes, entre eles, o óxido nitroso (N_2O) [1].

Tabela 2: Estimativas de quantidades de óxido nitroso emitido por várias atividades de origem antropogênicas [22]

Fontes	Estimativa (kton/ano) ^a
Produção de ácido adípico	371
Produção de ácido nítrico	280-370
Atividades agrícolas (fertilizantes)	1000-2200
Queima de combustíveis fósseis por fontes estacionárias.	190-250
Queima de combustíveis fósseis por fontes móveis.	200, 400-800
Queima de biomassa	500-1000
Regeneração de catalisadores de craqueamento	Não estimado
Incineração de resíduos sólidos (lixo)	Não estimado
Outros produtos químicos	Não estimado

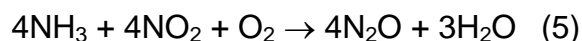
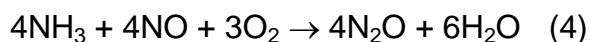
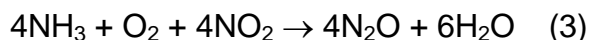
^(a) Dados obtidos entre 1990 e 1994.

A estimativa da quantidade de óxido nitroso emitida nos países desenvolvidos no período de 1990 a 2010 é mostrada na figura 2 [22]. É importante observar que apesar da agricultura ser a fonte mais importante de emissão de N_2O – tanto pelas quantidades emitidas, quanto pela dificuldade de reduzi-las – as demais fontes antropogênicas, em especial as resultantes da atividade industrial, respondem por uma contribuição significativa no desbalanceamento global da concentração deste poluente [25, 26].

A queima de combustíveis fósseis e os combustores de carvão em reatores de leito fluidizado são responsáveis por uma quantidade significativa de óxido nitroso liberado na atmosfera, onde temperaturas menores favorecem as emissões desse gás, ao passo que temperaturas elevadas levam a produção de NO_x [22].

As indústrias de ácido nítrico também são emissoras de óxido nitroso em seus processos. A fabricação de HNO_3 é feita com a oxidação incompleta de amônia a óxido nítrico (NO) que é oxidado a dióxido de nitrogênio (NO_2), sendo absorvido pela água para formar o ácido nítrico. Sendo que nesse processo o excesso de amônia reage paralelamente com o NO_2 resultando em óxido nitroso e água. [27]

ocorre a formação do óxido nitroso pela reação entre o NO e NH₃ em baixas temperaturas [8], como pode ser visto nas reações abaixo:



O óxido nitroso é também um intermediário nas reações de abatimento de NO por decomposição catalítica e na redução em presença de hidrocarbonetos [28-31].

As fontes móveis de emissão, representada pelos automóveis, também tem uma parcela significativa de contribuição na emissão de óxido nitroso (N₂O). Nos catalisadores 3 vias (TWC), que equipam os veículos automotores, observa-se que a formação de N₂O é favorecida a baixas temperaturas, enquanto o N₂ é favorecido a temperaturas mais elevadas. Por outro lado, quando os monólitos estão novos o N₂O é o produto principal, mas quando envelhecido o catalisador produz preferencialmente nitrogênio [22].

2.3. O Óxido Nitroso e a Poluição Atmosférica

Nas últimas décadas houve um aumento significativo na preocupação com os diversos aspectos da poluição atmosférica. O resultado dessa ação é um conjunto de medidas que visam reduzir a poluição da atmosfera e seus efeitos nocivos. Os aspectos mais negativos da contaminação atmosférica estão relacionados à chuva ácida, ao “smog” fotoquímico, ao buraco na camada de ozônio, ao efeito estufa e o conseqüente aquecimento global do planeta.

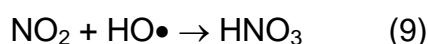
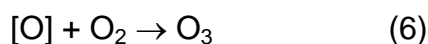
Entre os gases estufa, o dióxido de carbono foi o gás que mais aumentou sua concentração nos últimos 200 anos, fato que se deve ao início da produção industrial, que levou à queima de carvão e outros combustíveis fósseis em grandes quantidades. Entretanto, foi verificado o aumento na quantidade de outros gases que também contribuem para o efeito estufa, entre eles o óxido nitroso (N₂O).

O óxido nitroso, em particular, é potencialmente perigoso. Esse gás absorve radiação infravermelha em duas regiões que se localizam entre 4 e 7 μm [23, 32-34] cerca de 290 vezes mais que o CO_2 numa base molécula a molécula. Portanto, apesar de ser emitido em pequenas quantidades, contribui significativamente para o efeito estufa, pois a sua concentração é crescente.

O processo de remoção natural do óxido nitroso é bastante lento, pois se dá através da decomposição a seus componentes básicos, ou seja, a nitrogênio e oxigênio. Apesar desta reação ser termodinamicamente favorável, ela é cineticamente controlada, fazendo com que o seu tempo de permanência na atmosfera seja muito elevado. O que significa dizer que mesmo que parássemos de emití-lo, o desequilíbrio em suas emissões só teria seus efeitos minimizados em cerca de 120 anos [21].

O N_2O , além de contribuir para o efeito estufa, pode se difundir para a estratosfera, onde reage com uma série de radicais livres e outros compostos bastante reativos que são produzidos pela radiação solar, tais como o ozônio. Por isso, o óxido nitroso é um dos responsáveis pela destruição da camada de ozônio, juntamente com os CFCs [19].

Muita atenção vem sendo dada às emissões de óxido nítrico (NO) na atmosfera, porque é emitido em quantidades bem maiores, o que faz com que o óxido nitroso passe quase que despercebido. Entretanto, como mostram as equações abaixo, a destruição da camada de ozônio é consequência de reações em cadeia e a contribuição do N_2O não pode ser desprezada [19].

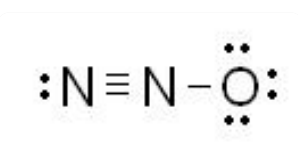


A equação 6 mostra a formação do ozônio, enquanto que as equações de 7 a 9 mostram que o N_2O compete pelo oxigênio nascente na formação de duas moléculas de óxido nítrico, sendo que o NO reage com o ozônio formando o NO_2 . Este reage com os radicais livres (hidroxilas) formando o ácido nítrico, o que caracteriza a chuva ácida [23, 25, 35].

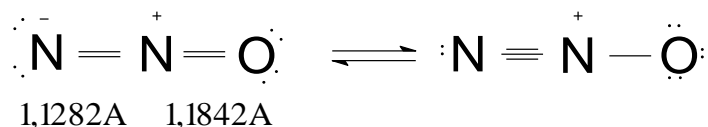
2.4. Abatimento Catalítico do Óxido Nitroso (N₂O)

O óxido nitroso (N₂O) é um gás incolor, que apresenta ponto de ebulição normal igual a -88,5°C, apresentando-se ainda, praticamente inerte a temperatura ambiente, tem estrutura linear assimétrica, o que é esperado para espécies triatômicas com 16 elétrons. É pertencente ao grupo de simetria C_{∞v} e é uma molécula isoeletrônica ao CO₂. [35-37].

A molécula de óxido nitroso, esboçada abaixo, na qual o átomo de nitrogênio central se encontra com um número de oxidação +1 e apresenta estrutura de Lewis:

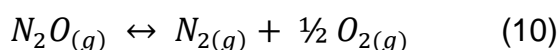


As ordens de ligações para N–N e N–O, determinadas pelo método do orbital molecular, são respectivamente 2,7 e 1,6 [36]. A estrutura eletrônica e a estrutura geométrica podem ser entendidas quando analisadas as formas de ressonância nas ligações de valência, o que pode ser visto na figura 3. [37]



Esquema 1. Estruturas de ressonância do óxido nitroso e as distâncias de ligação em Å. (Adaptado da referência 37)

Sua decomposição ocorre de acordo com a seguinte reação:



$$\Delta H_r^\circ(298\text{K}) = -82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ(298\text{K}) = -104,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Termodinamicamente, o óxido nitroso é menos estável que os produtos obtidos a partir de sua decomposição, de modo que, quando aquecidos a temperaturas superiores a 625°C se decompõe espontaneamente [38]. Todavia essa

não é uma reação tão simples assim, envolve uma transição não permitida singlete-triplete, na qual o spin do elétron não é mantido [35]. Considerando que a reação de decomposição é favorável cineticamente a temperaturas superiores a 625°C, temos também que, a temperaturas inferiores a 625°C, a cinética dessa reação é lenta, em função da energia de ativação atingir valores relativamente altos. Isso justifica o uso de rotas catalíticas, ao contrário da decomposição térmica, para conseguir uma conversão expressiva em faixas de temperatura mais baixas, o que representam um ganho de energia muito grande.

Com base nessas informações sobre a molécula é possível perceber que na decomposição do N₂O o rompimento da ligação N–O, que tem menor ordem de ligação, será favorecido. As funções termodinâmicas (ΔH_r° e ΔG_r°) a 298K mostram que a reação é muito favorável e moderadamente exotérmica, todavia a energia de ativação da quebra da ligação N-O é aproximadamente 250 kJ.mol⁻¹, requerendo o emprego de catalisadores para aumentar a velocidade da reação [39].

De acordo com as características termodinâmicas, observa-se que temperaturas superiores a 627°C ocorre a decomposição da molécula de óxido nitroso. Para trabalhar em temperaturas mais baixas necessita-se do emprego de catalisadores e, neste caso, a temperatura ótima de reação dependerá do catalisador empregado. A reação de decomposição e as constantes físico-químicas é mostrada na equação 10.

Considerando que a quebra da molécula é termodinamicamente favorável, porém cineticamente controlada, a ação do catalisador é doar carga para os orbitais antiligantes, o que leva a um enfraquecimento da ligação N–O. Em geral os catalisadores empregados são metais de transição, que formam sítios ativos superficiais coordenativamente insaturados, óxidos com características de doadores de cargas, com vacâncias de oxigênio ou superfícies metálicas [40]. Todas essas características é que são responsáveis pelo grande número de catalisadores que apresentam atividade para essa reação.

Alguns catalisadores bem estabelecidos na literatura para a reação de decomposição de óxido nitroso são [22]:

- metais nobres suportados
- perovskitas
- óxidos mistos resultantes da calcinação de hidrotalcitas precursoras

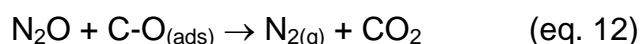
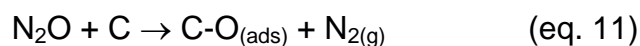
- zeólitos modificados com metais de transição, dentre os quais os zeólitos Cu-ZSM-5 e Co-ZSM-5, que são os catalisadores mais ativos descritos na literatura, mas que apresentam algumas limitações para uso prático.

2.5. Mecanismos de Decomposição do Óxido Nitroso

O carvão ativado é bastante promissor como suporte alternativo para catalisadores nas reações de abatimento de óxidos de nitrogênio (NO_x e N_yO_x), tanto por suas propriedades físico-químicas, quanto pelo seu baixo custo. Ma *et al* [38] relata o uso de diferentes formas alotrópicas do carbono (carvão ativado, fibra de carbono e pó de diamante) como suportes para catalisadores de cobre observando que os catalisadores são bastante ativos na decomposição do óxido nitroso e na redução do N_2O em presença de CO.

Como foi discutido anteriormente, o carvão é ativo na decomposição do óxido nitroso. Essa atividade decorre da existência de uma superfície rica em elétrons, de grupos superficiais oxigenados ou da introdução de fases ativas, tais como os metais nobres, óxidos de metais de transição, etc. A interação do N_2O com cada um desses sítios ativos independente, ou conjuntamente, resulta em diferentes mecanismos de decomposição [41]. A seguir serão discutidas as três rotas de decomposição do N_2O mais freqüentemente propostas.

- **Decomposição direta de N_2O sobre carvão ativado puro**

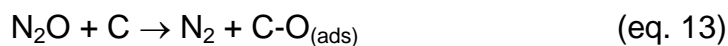


De acordo com o mecanismo mostrado acima verifica-se que o carvão ativado apresenta sítios que mostram atividade na decomposição direta do óxido nitroso a seus componentes fundamentais. Isso se deve ao fato do carvão apresentar uma superfície rica em elétrons π deslocalizados, favorecendo tal reação.

Entretanto, a decomposição do óxido nitroso diretamente sobre o carvão apresenta como principal desvantagem a perda de massa de carvão por formação

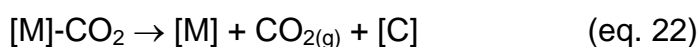
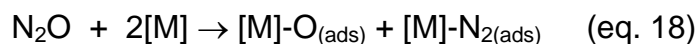
do dióxido de carbono. Apesar de que o CO₂ é menos agressivo que o N₂O na atmosfera.

- **Decomposição direta de N₂O com a formação de um complexo com o oxigênio na superfície do carvão.**



O mecanismo mostrado acima evidencia a decomposição do óxido nitroso sobre o carvão ativado na ausência de um catalisador metálico, onde se nota que a etapa mais importante é a adsorção do oxigênio na superfície do carvão. Entretanto continua-se tendo a formação de CO e CO₂ tão poluentes quanto o óxido nitroso, além da perda de carga por consumo do suporte do catalisador, que no caso é o carvão ativado.

- **Decomposição do N₂O em presença de carvão ativado catalisado por um metal (M)**



O mecanismo acima mostra a reação catalisada por um metal (M) que facilita a transferência do oxigênio do N₂O para o carbono, considerando que o cobre e o cobalto apresentam uma alta atividade para essa reação. Sendo [M] o sítio metálico

ativo temos na etapa 18 e 19 a quimissorção dissociativa do óxido nitroso sobre o catalisador. As etapas 20 e 21 mostram a difusão do oxigênio adsorvido sobre o metal ou do seu respectivo óxido da proximidade do sítio do carbono para a superfície do complexo carbono-oxigênio. A última etapa mostra a liberação da superfície tanto do metal [M] quanto do carbono [C], regenerando assim, os sítios ativos da reação em estudo[22].

A quimissorção dissociativa do óxido nitroso no centro ativo do catalisador é geralmente encarado como uma doação de carga do catalisador nos orbitais antiligantes do N₂O, desestabilizando a ligação N-O e conduzindo à cisão.

3. O Carvão Ativado

3.1. A Química do Carbono

Os elementos do grupo 14, do qual o carbono faz parte, têm características que os tornam bastante diferentes dos demais elementos da Tabela Periódica. O carbono, especialmente, representa o centro da vida e da inteligência natural, enquanto o silício e o germânio, devido as suas propriedades semicondutoras, são

		13	14	15
		5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007
		13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974
12				
	30 Zn 65.409	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.922
	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76
	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98
	112 Uub (285)		114 Uuq (289)	

fundamentais no desenvolvimento da tecnologia em eletrônica e da inteligência artificial. Suas características especiais estão diretamente relacionadas a sua camada de valência semipreenchida (ns^2np^2), o que lhes deixam numa zona de transição entre os metais e os não-metais (Figura 3).

O carbono é o elemento mais importante deste grupo, tanto que é estudado separadamente em um ramo da química denominado de Química Orgânica [42].

Um dos mais simples compostos de carbono é o metano (CH₄), que tem uma estreita participação na origem e formação da vida a cerca de 3,5 bilhões de anos, onde este reagira com o vapor d'água (H₂O), gás carbônico (CO₂), hidrogênio (H₂) e amônia (NH₃), os quais

em contato com a luz solar e eletricidade, dariam origem aos precursores dos primeiros seres vivos do planeta, os coacervados [43].

O carbono sólido existe como grafite, diamante e outras fases tais como os fulerenos, que têm estruturas relacionadas com as do grafite. Destas formas alotrópicas, a grafite é a forma termodinamicamente mais estável sob as condições ambientes. O grafite é encontrado na natureza e também pode ser produzido na indústria pela passagem de alta corrente elétrica sobre barras de coque durante vários dias. As fontes naturais de diamantes são muito raras, daí a necessidade de produzir os diamantes sintéticos, que são feitos a altas pressões e temperaturas, ou de modo mais comum, pela decomposição térmica do metano; nesta técnica os átomos de carbono se depositam sobre uma superfície fria como o grafite e diamante, sendo que o hidrogênio reage rapidamente com o grafite formando hidrocarbonetos voláteis e promovendo uma maior deposição de diamante por crescimento epitaxial.

A fuligem e o negro de fumo (*carbon black*) contém cristais muito pequenos de grafite. O negro de fumo é produzido pelo aquecimento de hidrocarbonetos gasosos até cerca de 1000°C em ausência de ar, sendo este material usado para reforçar a borracha, para a elaboração de pigmentos e tintas de impressão.

As diferenças de propriedades nos alótropos do carbono podem ser bem entendidas pelo estudo de suas estruturas. O grafite consiste de camadas planas de átomos de carbono, em hibridização sp^2 , em um arranjo de anéis hexagonais interconectados, originando lamelas, que se empilham umas sobre as outras. Quando o empacotamento é do tipo ABA, origina-se a estrutura hexagonal do grafite (Figura 4). Quando o empacotamento é do tipo ABC, origina-se a estrutura cúbica do grafite, que é uma fase menos estável.

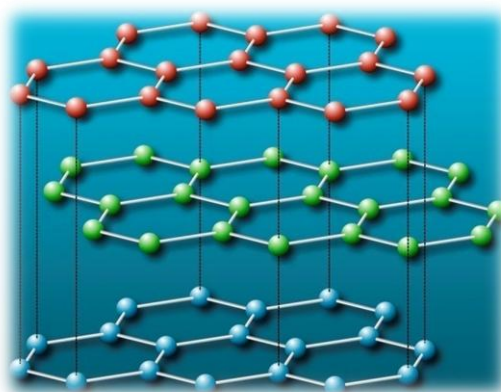


Figura 4 - Estrutura hexagonal da grafite [44].

No grafite os elétrons são livres para se moverem de um átomo para outro de carbono, através de uma rede π deslocalizada formada por sobreposição dos orbitais p não hibridizados de cada átomo de carbono, sendo que esta rede se espalha sobre toda a lamela, atribuindo a este material excelente condutividade elétrica [9].

As lamelas de grafite empilham-se umas sobre as outras, interagindo por fracas forças de van der Waals, de modo que a ação de qualquer tensão cisalhante provoca o deslizamento de uma lamela em relação a outra, resultando em excelentes propriedades lubrificantes [45].

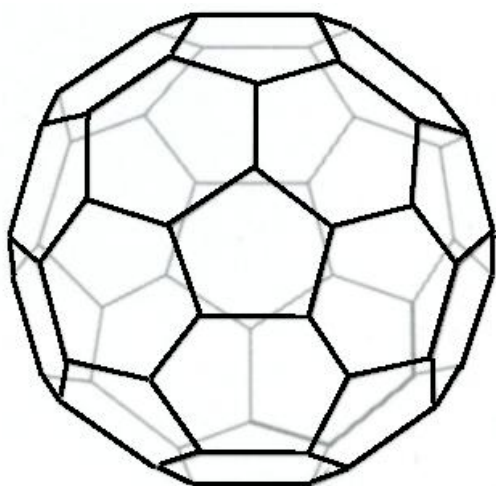


Figura 5 - Buckminsterfullereno, C_{60} .

No diamante, cada átomo de carbono apresenta uma hibridização sp^3 e estão ligados tetraedricamente a seus quatro vizinhos, com todos os seus elétrons formando ligações sigma (σ). O diamante apresenta-se como um sólido cristalino, rígido e transparente. Possui alta constante dielétrica, a maior dureza conhecida entre os minerais (dureza de Mohr = 10) e é um excelente condutor de calor, sendo cerca de cinco vezes melhor que o cobre. Tais propriedades fazem do diamante o abrasivo

ideal, pois pode riscar todas as outras substâncias, a medida que o calor gerado é rapidamente dissipado [9].

Em 1985, foram identificados novos alótropos do carbono, denominados fulerenos. Essas moléculas apresentam mais de sessenta átomos de carbono, sendo formadas em chamas que emitem muita fumaça e nas gigantes vermelhas (estrelas de baixas temperaturas e grandes diâmetros), daí a expectativa de sua grande abundância. A primeira destas moléculas, cuja fórmula molecular é C_{60} , foi identificada por Harold Kroto e denominada buckminsterfullereno (Figura 5), numa homenagem ao arquiteto norte-americano R. Buckminster Fuller, por sua forma lembrar domos geodésicos. Por volta de 1987 foram cristalizadas as primeiras amostras sólidas de fulerenos, chamadas de fulleritas [46]. A descoberta dessas moléculas abriu novas perspectivas para a química, uma vez que no interior dessas

moléculas podem ser ocluídos átomos de outros elementos em diferentes empacotamentos.

3.2. Carvão Ativado

O emprego de carvões para as mais diversas finalidades tem registros de uso de quase 4.000a.C. Nessa época o carvão já era bastante empregado para finalidades bélicas, sendo usado para a redução de cobre e zinco na manufatura do bronze, na fabricação de espadas, lanças e outros utensílios de semelhante natureza [9,13]. No Egito antigo (2000 a.C.) este material também já era empregado no tratamento de água e na purificação de óleos para fins medicinais, mumificações e muitas outras atividades ligadas à medicina [47].

No século XVII e XVIII, o carvão foi amplamente empregado em escala industrial para o branqueamento do açúcar da cana, produto muito valorizado na época. Este carvão era produzido a partir da madeira e/ou ossos de animais [48].

No século XIX o emprego de carvão foi mais difundido, bem como os processos pelos quais era fabricado. O uso do carvão para o tratamento de águas era onde mais se consumia tal material. Os avanços na área eram proeminentes e por volta de 1865, começava a ser empregada como matéria-prima para a produção de carvão a casca de coco, que veio a atribuir muito mais qualidade ao produto final, o que trouxe melhorias consideráveis no tratamento da água potável [13].

No início do século XX, muitos processos de preparação e ativação de carvão foram estudados e testados, originando um grande número de patentes e publicações. Entretanto, foi a partir da I Guerra Mundial que o uso de carvão ativado alcançou seu auge. O emprego de gases tóxicos, a exemplo do cloro e outros, fez com que o carvão fosse usado como agente adsorativo em máscaras e respiradores para os soldados e filtros de ar para carros de combate. Tudo isso contribuiu para que o uso de carvão ativado ganhasse grande impulso e passasse a ser desenvolvidas diversas técnicas de tratamento de sua superfície, visando obter um produto cada vez mais seletivo e aplicável a uma finalidade específica.

Nas duas últimas décadas, o carvão ativado ganhou posição de destaque na indústria, quando passou a ser utilizado como catalisador e/ou como suporte para catalisadores, isso porque o carvão ativado apresenta todas as características de

um bom suporte, podendo, ainda, participar de determinadas reações como catalisador propriamente dito, em função de suas propriedades superficiais [49].

Nos anos 80, os recursos tecnológicos ganharam grande impulso e trouxe consigo os novos empregos para o carvão ativado, com isso houve uma verdadeira onda de utilização deste material, onde o mesmo era empregado, principalmente, como suporte para os mais diversos tipos de catalisadores metálicos nas mais variadas reações.

CAMERON et al. (1990) [50] evidencia o amplo uso de carvão ativado como suporte para os mais diversos metais preciosos empregados como catalisadores em uma gama de reações. Mostra ainda que o carvão apresenta desvantagens como a irreprodutibilidade no preparo do material, o que se deve ao grande número de matrizes das quais são obtidos os carvões. Todavia, tal diversidade de natureza é que faz do carvão um material de grande importância por propiciar a sua moldagem às condições de uso, a exemplo das reações de natureza redox.

LAINÉ e col. (1992)[51], estudaram os efeitos da participação e do efeito sinérgico do carvão ativado servindo como suporte para os catalisadores de Ni-Mo na reação de hidrodessulfurização. A comparação do carvão ativado como suporte foi feita em relação à alumina, convencionalmente empregada, o que evidenciou que o carvão apresentava melhores resultados, visto que promove uma maior dispersão dos sítios ativos e, além disso, se faz presente três fases distintas dentro do *bulk* reacional, ou seja as espécies C + Mo + Ni, o que é maior que as outras duas espécies Ni + Mo como é observado quando se emprega a alumina como suporte, o que mostra a capacidade de dispersão do carvão ativado.

RODRIGUEZ-REINOSO (1998)[52], 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.

ATWATER e col.(2000) [53] empregou catalisadores bimetálicos (Pt-Ru) suportados em carvão ativado de alta área específica para a oxidação de benzeno em fase aquosa em presença de oxigênio, mostrando que a interação do benzeno com o suporte facilitou muito o processo de oxidação, visto que a adsorção do benzeno na superfície do carvão promoveu um enfraquecimento das ligações carbono-carbono, proporcionando uma conversão considerável na faixa de temperatura entre 100 e 130°C.

GURRATH e col. (2000) [54] também estudam as modificações na superfície do carvão ativado como suporte para vários catalisadores que são empregados na hidrogenação do cicloexeno, onde nota-se que o tipo de tratamento do suporte pode alterar consideravelmente o rendimento da reação global, inibindo ou aumentando a ocorrência de reações indesejadas. Variações significativas nos perfis de redução termoprogramada (TPR) do paládio foram verificadas em função do material e do modo de preparo em conjunto com as propriedades físicas e químicas do suporte. Seguindo essa mesma linha de estudo, **YOSHINAGA e col. (2002)** [55] mostram as interações entre o paládio, cobre e o carvão ativado (suporte) frente a reação de hidrogenação de nitrato em meio aquoso, aqui o autor comparou cinco diferentes suportes, o carvão ativado, o óxido de zircônio (ZrO_2), a sílica (SiO_2), a $\gamma-Al_2O_3$ e o dióxido de titânio (TiO_2). Foi observado que a reação de hidrogenação do nitrato foi de quase 100% quando do emprego dos catalisadores suportados em carvão ativado, obtendo ainda uma elevada seletividade, tais resultados evidenciam que as propriedades texturais do CA, como a elevada área superficial, tenha propiciado uma maior dispersão dos *clusters* metálicos, o que contribuiu decisivamente para a reação esperada.

Estudos recentes, elaborados por **SAMANT e col. (2005)** [56] também têm mostrado a importância do carvão ativado como suporte para catalisadores em reações de oxidação catalítica de metanol. Esta reação é de grande importância para a geração de hidrogênio para células a combustível, sendo que o catalisador apresenta uma seletividade muito boa a formação de CO_2 e não de CO, que funcionaria como um veneno no sítio catalítico de platina. Os catalisadores que utilizaram os carvões sintetizados, que apresentaram elevada mesoporosidade e presença de grupos funcionais, foram os que tiveram melhores resultados na

oxidação do metanol. A platina suportada apresentou elevada atividade eletrocatalítica na oxidação do MeOH em meio alcalino do que em soluções ácidas, o que pode ser atribuído a presença de grupos hidroxilas dispersos na superfície do carvão.

Estudos mais recentes, efetuados por **ZAZO e col. (2006)** [57] mostram ainda, a oxidação de fenol em presença de peróxido de hidrogênio sobre um catalisadora de ferro suportado em carvão ativado. O resultados mostraram que a eficiência de remoção pode chegar até a 85%. A perda de atividade pode ser atribuída à formação de depósitos poliméricos, entretanto esse problema pode ser facilmente resolvido com a lavagem do catalisador em uma solução de hidróxido de sódio. Os catalisadores de ferro suportados em carvão ativado podem ser de grande importância para o tratamento de águas residuais de diversos processos industriais.

Nos trabalhos vistos anteriormente, o enfoque principal é dado ao emprego do carvão ativado como suporte para catalisadores de diversas naturezas, usados em um grande número de reações. Entretanto o carvão ativado é um material extremamente versátil e flexível quanto a sua utilização, o mesmo pode servir de suporte funcionalizado, oferecendo uma elevada área específica ou ainda interagir com os metais suportados de modo a favorecer a reação global ou, até mesmo, para evitar a ocorrência de reações indesejadas, com a conseqüente formação de subprodutos desnecessários.

Os trabalhos mais recentes já trazem inovações quanto ao uso sistemático do carvão ativado em reações que abrangem da química fina até aplicações em reações ambientais. O gás natural tem sido amplamente empregado em diversos setores da indústria, na geração de energia (usinas termoelétricas), em reações de *shift* para a produção de hidrogênio, que pode ser usado ainda, em células a combustível. Entretanto, para a utilização do gás natural em reações como as citadas anteriormente, faz-se necessário a remoção de substâncias sulfuradas (HDS), onde se emprega o carvão ativado suportando metais que se encarregam de remover o enxofre, principalmente oriundo das mercaptanas e do gás sulfídrico (H₂S). O recente trabalho de **TUBERVILLE e YAP (2006)**[58] mostram a eficiência do cobre para a remoção de mercaptanas, o que reafirma o que foi discutido anteriormente. **SEVERINO e col. (2000)** [59] já mostravam bem antes que o carvão ativado suportando níquel ou cobalto já apresentavam resultados bastante interessantes, mesmo quando comparado ao emprego da alumina como suporte.

O carvão ativado passou, recentemente, a ser empregado não só como suporte, mais também como catalisador em reações onde as interações de grupos superficiais tem sido cada vez mais utilizada para fins industriais. Em estudo recente, **VELÁSQUEZ e col. (2006)** [60] usaram carvão ativado para a desidrogenação oxidativa de isobutano, onde eles fizeram um tratamento bastante rigoroso na superfície do carvão com óxido nitroso (N_2O), oxigênio e hidrogênio. Durante os tratamentos, foram formados grupos superficiais, tais como carbonilas e quinonas, considerados sítios ativos para a reação desejada. Esse estudo mostra que o carvão ativado pode ser empregado para várias reações de diversas naturezas, bastando apenas que se alterem as formas de tratamento superficial do material.

O uso de carvão ativado como suporte para catalisadores tem sido muito difundido nos últimos 20 anos, todavia, ainda apresenta algumas limitações operacionais como, por exemplo, a faixa de temperatura em que pode operar, pois em altas temperaturas observa-se uma elevada perda de massa por gaseificação, isso quando em presença de oxigênio ou compostos oxigenados. Em alguns casos bem específicos o carvão ativado não pode ser usado, a exemplo de reações com fluxo de hidrogênio à cerca de $450^\circ C$, o que ocasiona uma sensível perda de massa pela formação de metano; isso o desabilita a ser empregado em reações de hidrogenação. [9,61]

SILVA e col. (1998) [62] estudaram as modificações na superfície dos carvões ativados, com o tratamento químico para a funcionalização desse material. Partindo de alguns carvões comerciais, chegou-se a um material que apresenta excelentes condições de atuar na desidrogenação oxidativa do ciclohexanol a ciclohexanona, sendo bastante facilitado pela funcionalização com a adsorção de óxido nitroso, o que gerou grupos nitrados na superfície do material, atribuindo ao mesmo, elevada estabilidade e seletividade a fenol.

CARABINEIRO e col. (1999) [63], propôs estudo cinético para a reação de redução do óxido nítrico (NO) e óxido nitroso (N_2O) sobre o carvão ativado suportando misturas de Bário (Ba) e outros metais, sendo observado o mecanismo redox, onde havia a transferência de oxigênio para os sítios reativos do carbono, explicando assim a sua atividade catalítica. De forma que foi constatado um processo de adsorção de N_2O e NO em baixas temperaturas (entre 20 e $100^\circ C$), o que contribui para o mecanismo redox. O mesmo estudo fora proposto por

CARABINEIRO e col. (2001)[64] empregando carvões ativados suportando misturas binárias de vários metais (Ba, Mg, Pb, Cu, Fe e V) para verificar a influência do efeito sinérgico dessas misturas metálicas na conversão de CO₂ a CO através de uma gaseificação controlada do carvão. Onde temos que $\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)} \rightarrow 2\text{CO}_{(g)}$. O emprego dos catalisadores de natureza alcalina que reduzem os efeitos da gaseificação do carvão (suporte), sendo constatado ainda, que a presença de carbonatos favorecem a adsorção de CO₂ sobre o carvão em temperaturas que ficam entre 20 e 100°C.

As perspectivas de uso do carvão são imensas, o que o torna muito promissor para o uso muito mais amplo nos diversos setores industriais. O carvão ativado apresenta uma distribuição de poros que abrange as regiões de macro-, meso- e microporosidade, criando um *continuum* de grande interesse para a catálise, pois permite o processamento de substratos de tamanho variado. Contudo, cerca de 90% de sua área superficial é microporos [9]. A sua vantagem em catálise ambiental está ligada diretamente a origem do material de partida para a fabricação do carvão ativado, podendo ser qualquer material de natureza carbonácea. De forma que podemos usar resíduos de outros setores da indústria para a produção de catalisadores que venham a contribuir para a melhoria da qualidade de vida da população como um todo.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo Geral:

Avaliar a viabilidade do emprego do carvão ativado como suporte para catalisadores no abatimento de óxido nitroso.

4.2. Objetivos Específicos:

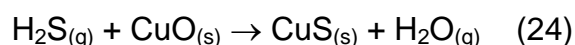
- Estudar a utilização de um carvão ativado, comumente empregado na indústria, como suporte catalítico;
- Estudar a influência das propriedades redutoras do carvão sobre a atividade na decomposição catalítica do N_2O ;
- Avaliar a taxa de gaseificação do suporte em condições reacionais, comparando-a com a gaseificação em diferentes atmosferas;
- Determinar parâmetros cinéticos na gaseificação do carvão ativado, avaliando a influência das fases depositadas sobre a energia de ativação para o processo;
- Avaliar o comportamento dos catalisadores suportados em carvão ativado na presença de vapor d'água e/ou excesso de oxigênio;

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Preparação dos Catalisadores

Para a preparação dos catalisadores, foi escolhido como suporte um carvão ativado comercial Calgon S-Sorb 12, comercializado em forma de *pellets* de cerca de 2 mm de diâmetro. Este carvão é pré-impregnado por via úmida, com solução de nitrato de cobre(II) de modo a obter um teor de cobre de 12%, esse material foi chamado de HP-C.

O carvão Calgon S-Sorb 12 é empregado para a remoção de compostos sulfurados, principalmente, nos terminais de linhas de produção de várias plantas industriais, conforme equação que segue:



De acordo com a Equação 24 nota-se que o carvão impregnado com cobre remove o enxofre da emissão gasosa, pois este reage com o cobre formando o respectivo sulfeto, liberando o oxigênio que reage com o hidrogênio para formar a água. Em vista dos objetivos deste trabalho, a escolha deste suporte foi baseada nas suas características físico-químicas (textura, resistência a compostos sulfurados e pela alta disponibilidade nas plantas industriais).

Os catalisadores, foram preparados pela técnica de impregnação do suporte de carvão ativado com soluções de nitrato de cobalto(II) ou do ânion complexo tetracloropaladato(II), $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, visando introduzir os íons Co(II) e/ou Pd(II), respectivamente.

Para o preparo dos catalisadores contendo cobalto, 6 g do carvão ativado Calgon S-Sorb 12 foram adicionados a 100 mL de uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A suspensão formada foi mantida sob agitação por 24 h em um evaporador rotativo, operando a temperatura ambiente, sob vácuo. O material obtido foi lavado exaustivamente com água bidestilada, seco em uma estufa a vácuo, operando a 60°C , por 12 h e em seguida, calcinado a 300°C , em fluxo de ar sintético. Este material foi denominado HP-2.

Para o preparo dos catalisadores contendo paládio, 3 g do carvão ativado (ou alternativamente, do catalisador HP-2) foram adicionados a 100 ml de uma solução $2,82 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ do ânion tetracloropaladato(II), $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, gerado *in situ* por dissolução do cloreto de paládio(II) em solução de ácido clorídrico. A suspensão formada foi mantida sob agitação por 24 h em um evaporador rotativo, operando a temperatura ambiente, sob vácuo. O material obtido foi lavado exaustivamente com água bidestilada, seco em uma estufa a vácuo, operando a 60°C , por 12 h e em seguida, calcinado a 300°C , em fluxo de ar sintético. Este material foi denominado HP-1 (Pd) ou HP-3 (Co,Pd).

A figura 6 apresenta um diagrama simplificado da preparação dos catalisadores em questão.

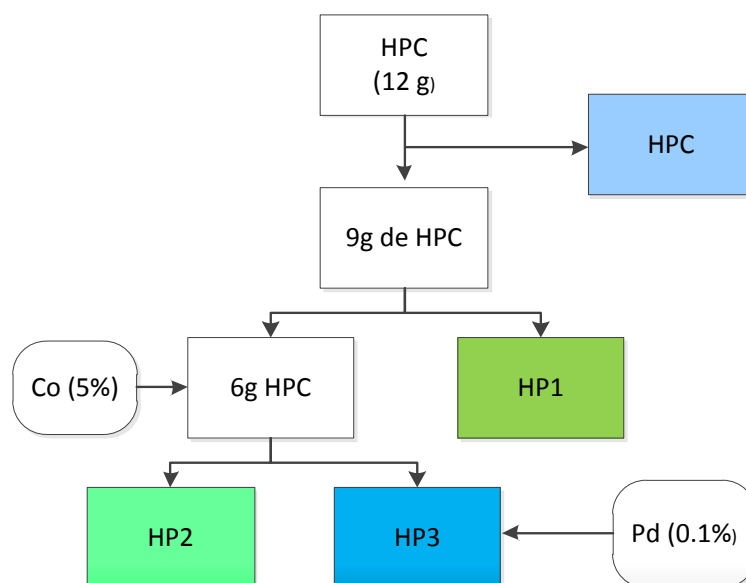


Figura 6 – Rotas de preparação dos Catalisadores por impregnação

O teor nominal dos metais impregnados no carvão ativado é mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Preparação dos catalisadores com as diferentes concentrações de metais.

Catalisador	Composição nominal		
	%Cu	%Co	%Pd
HP1	12,0	—	0,1
HP2	12,0	5,0	—
HP3	12,0	5,0	0,1
HPC	12,0	—	—

Fonte: Direta

5.2. Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores HP-1, HP-2, HP-3 e HP-C, preparados pela técnica da impregnação via úmida, passaram por vários tipos de análises objetivando a caracterização dos mesmos. Para tal finalidade foram empregadas as técnicas descritas nos itens seguintes.

5.2.1. Análise Química por Fluorescência de Raios-X (FRX)

Uma das maiores necessidades na caracterização dos catalisadores é a determinação quantitativa dos metais que foram impregnados no suporte (carvão ativado), e para tanto se faz necessário a quantificação dos mesmos para certificar-se de que o processo foi efetivo. Para esse trabalho se empregou-se a Fluorescência de Raios-X com dispersão de ondas (WD-XRF) por apresentar uma boa confiabilidade para os teores de metais contidos nas amostras em questão. O equipamento empregado foi um espectrômetro da Shimadzu, modelo XRF-1800 seqüencial, operando com um detector de dispersão de onda. A preparação das amostras é a fase que necessita de maiores cuidados, de modo a minorar o erro experimental, para tanto as amostras foram pulverizadas e pastilhadas usando ácido bórico como dispersante. A compactação das amostras foi executada de modo a se obter uma superfície sem rugosidade, precavendo-se ainda da existência de material particulado solto na superfície, o que poderia causar interferência nos resultados, considerando que a câmara de análise é em vácuo, que pode sujar as janelas do detector, influenciando negativamente no resultado da análise.

5.2.2. Caracterização Textural (BET e BJH)

Os materiais estudados tiveram sua área superficial determinadas pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) que é uma extensão do modelo cinético de Langmuir para a adsorção, baseada na adsorção de nitrogênio [65, 66], e para tanto, foi empregado um aparelho Micromeritics ASAP 2020. As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas pelo método desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda (método BJH)[67]. As amostras foram pré-tratadas a 250°C, por 8h sob alto vácuo (2µmHg), tendo por objetivo remover da superfície do catalisador todas as

impurezas, As amostras foram pré-tratadas a 300°C, por 12h, sob alto vácuo (≈ 267 Pa), com a finalidade de limpar a superfície das amostras, removendo água e quaisquer outras substâncias fisissorvidas. Tais medidas foram obtidas em equipamento da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020.

5.2.3. Difractometria de Raios-X

Todas as amostras estudadas foram examinadas por difratometria de raios-X em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, que opera com uma radiação CuK_{α} a uma tensão de 30 kV, uma corrente de 20 mA e um monocromador de grafite, operando numa faixa de 10 a 80° (2θ) numa velocidade de 2°min^{-1} a 10.000 cps. O principal propósito da análise é de verificar as fases cristalinas presentes nas amostras de catalisadores, que permite a observação dos efeitos da temperatura de calcinação no desenvolver das fases cristalinas dos catalisadores em questão.

5.2.4. Redução Termoprogramada (TPR)

A técnica conhecida como redução termoprogramada proporciona, de maneira simples, a obtenção de informações acerca da natureza química, localização de cátions, ambiente químico e, sobretudo, das interações entre o metal e o suporte.

A redução termoprogramada consiste na redução de um sólido por uma mistura de gases quando se tem um aumento linear de temperatura. [68]

Para a execução de experimentos de TPR foi utilizado um equipamento montado no próprio laboratório, constituído por um cromatógrafo a gás modelo CG-35, dotado de um detector de condutividade térmica (DCT), operando pelo método frontal, um programador/controlador de temperatura (modelo NOVUS N2000) com indicador de temperatura, um forno com potência de 1000 W, termopar tipo J, um micro-reator diferencial de quartzo em forma de U (sem termopoço) e sistema de alimentação gasosa, conforme Figura 7.

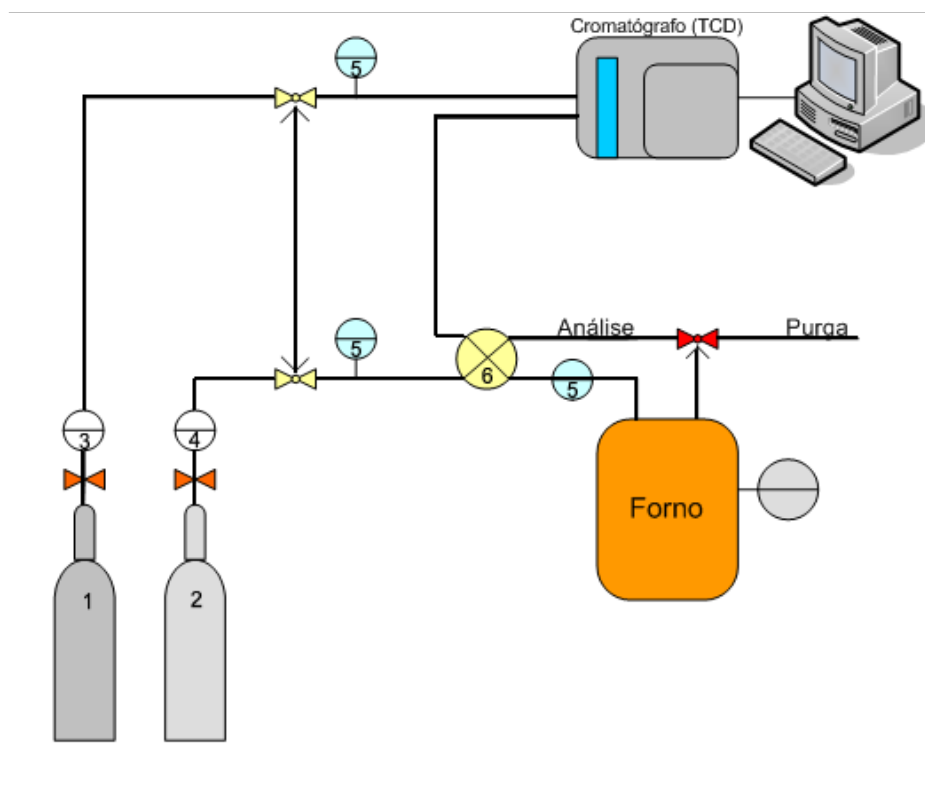


Figura 7. Montagem experimental para estudo de Redução a Temperaturas programadas: [1] N₂; [2] 5%H₂/N₂; [3] e [4], Controlador Indicador de Pressão (PIC); [5].Controlador Indicador de Fluxo (FIC); [6].Válvula de 2 vias; Forno e indicador de temperatura; Cromatógrafo com Detector de Condutividade Térmica (TCD); estação de trabalho (*workstation*).

O experimento foi conduzido conforme parâmetros já bem estabelecidos pela literatura, onde inicialmente uma massa da amostra (100mg) foi submetida a um pré-tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a 300°C sob uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 1 h, voltando a ser resfriado até a temperatura ambiente [68].

Concluído o pré-tratamento, o nitrogênio foi substituído por um fluxo de 30 mL.min⁻¹ da mistura redutora (5%H₂/N₂). Então a amostra foi aquecida a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 900°C, durante o aquecimento o consumo de hidrogênio foi monitorado através do detector de condutividade térmica que analisava a diferença de fluxos entre o nitrogênio e a mistura que contém o

hidrogênio. O integrador registra os sinais elétricos do equipamento e traça o perfil de redução que, em seguida é tratado por um *software* específico para tal finalidade. O consumo de hidrogênio é obtido por uma comparação direta da área cromatográfica dos picos de redução com a área correspondentes aos padrões CuO/SiO₂ (1%), PdO (1%) e CoO (1%), todos reagentes de grau analítico das marcas Merck ou Reagen.

5.2.5. Ensaios Termoanalíticos

5.2.5.1. Termogravimetria e Termogravimetria Diferencial (TG/dTG)

As análises foram processadas em um equipamento Shimadzu modelo TGA-50, com um detector tipo Shimadzu TGA-50H, com uma panelinha de platina que comporta a amostra que é colocada na microbalança. Foram empregados três tipos de atmosfera: a de nitrogênio (N₂), a de óxido nítrico (N₂O) e a de ar sintético, todos em um fluxo de 30 mL·min⁻¹ com exceção da atmosfera de nitrogênio que foi de 50 mL·min⁻¹. A variação do poder oxidante da atmosfera objetiva analisar o comportamento das amostras frente a tais condições.

A perda de massa das amostras de catalisador nas diferentes atmosferas foi analisada num intervalo de 20 a 550°C, as taxas de aquecimento (β) empregadas foram de 5, 10 e 20°C·min⁻¹.

Os cálculos matemáticos usados para a determinação dos parâmetros das análises de termogravimetria diferencial (dTG) foram feitos através dos softwares TA50-S e TA60-WS da Shimadzu.

5.2.5.2. Determinação de Parâmetros Cinéticos na Decomposição dos Materiais

Os parâmetros cinéticos da reação de oxidação do carvão ativado por óxido nítrico foram determinadas usando um modelo proposto por Vyazovkin [69-71]. Os experimentos foram realizados usando uma termobalança Shimadzu, modelo TGA-50, sob um fluxo de 30 mL·min⁻¹ de N₂O em Hélio (balanço), na faixa de temperatura de 20 a 600°C e taxas de aquecimento (β) de 5, 10 e 20°C·min⁻¹. O modelo assume

que a energia de ativação da reação é constante a uma dada isoconversão e não depende do conhecimento prévio do mecanismo, ou função de reação $g(\alpha)$, sendo por esta razão referido como um modelo “*free kinetics*”:

$$\frac{\ln \beta}{T_{(\alpha)}^2} = \ln \left[\frac{R\kappa_o}{E_{(\alpha)} \cdot g_{(\alpha)}} \right] - \frac{E_{(\alpha)}}{R} \cdot \frac{1}{T_{(\alpha)}} \quad (\text{eq. 25})$$

Sendo:

β é a taxa de aquecimento em $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;

R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$);

T é a temperatura de isoconversão

α é a taxa de reação de gaseificação do suporte (carvão ativado).

A partir da equação 25, os parâmetros cinéticos podem ser determinados pela representação gráfica de $\ln(\beta/T_{(\alpha)}^2)$ versus $1/T_{(\alpha)}$, a conversão, α , constante. A inclinação da reta resultante corresponde a $-E(\alpha)/R$, possibilitando a determinação da energia de ativação da reação.

A equação acima pode ser utilizada para estudar a influência tanto do tempo quanto da temperatura na decomposição térmica do material sólido em presença de uma atmosfera controlada, o que possibilita o cálculo de parâmetros cinéticos como a energia de ativação, E_a , para cada valor de decomposição previsto em uma dada faixa de intervalo de perda de massa; sob, no mínimo, três medições para diferentes taxas de aquecimento (β). Esse modelo é, particularmente, interessante por permitir que, para uma dada conversão, α , $\ln(\beta/[T_{(\alpha)}^2])$ pode ser representada graficamente em função de $1/T_{(\alpha)}$, o que resulta em uma reta cuja inclinação corresponde a $-E(\alpha)/R$. Deste modo que torna-se possível o cálculo da energia de ativação por meio do coeficiente angular, onde se isola a função $g(\alpha)$ no coeficiente linear. Estas considerações são válidas para reações de elevada complexidade, ou seja com muitos gases sendo liberados em uma análise.

Os modelos “*free-kinetics*”, têm sido usados com sucesso na determinação dos parâmetros cinéticos, e, condições não-isotérmicas de reações envolvendo materiais sólidos diversos (polímeros, nitratos, óxidos, etc.) em presença de vários reagentes gasosos (N_2O , CO_2 , O_2 , etc.) [72, 73].

5.2.6. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

O espectro de infravermelho do material (HP-1) foi obtido utilizando-se uma pastilha auto-suportada, de aproximadamente 12 mg, previamente tratada a 200°C por um período de 1 hora sob um fluxo de 30 mL·min⁻¹ de nitrogênio. As medidas *in situ* foram obtidas em um espectrômetro Jasco Valor III, equipado com um detector MCT e os espectros registrados após 16 scans e resolução de 4 cm⁻¹. A pastilha foi colocada em uma célula especial com aquecimento (100°C) e janelas de KRS-5 para a análise de adsorção *in situ*, em fluxo de 30mL·min⁻¹ de óxido nítrico.

5.2.7. Medidas de Atividade Catalítica

Os testes catalíticos foram realizados em uma faixa de temperatura de 300 e 500°C com variações de 50°C, utilizando-se uma massa de catalisador de 100 ± 1mg. O catalisador devidamente pesado foi colocado no reator de leito fixo, mostrado na figura 8 e com as dimensões descritas na tabela 4, disperso em pérolas de vidro, com o tamanho do leito constante (1,5 cm). O catalisador foi pré-tratado a 500°C por 2 horas em fluxo de 30 mL·min⁻¹ de He para a remoção de substâncias adsorvidas na superfície do catalisador. Em seguida resfriou-se o reator até a temperatura de 300°C, quando se fez passar a mistura reacional, contendo os gases em estudo num fluxo total de 150 mL·min⁻¹, o que corresponde a uma velocidade espacial (GHSV) de 82000 h⁻¹, considerando-se a densidade aparente dos catalisadores como 0,41 g·cm⁻³.

Os gases reacionais foram analisados em linha por um cromatógrafo a gás modelo CG-3537, dotado de um detector de condutividade térmica e um jogo de colunas formado por uma do tipo Porapak Q empacotada (1/8" x 2 m) e outra coluna empacotada com peneira molecular 5A (1/8" x 2 m), ligadas diretamente ao detector de condutividade térmica, como pode ser visto no esquema da Figura 9.

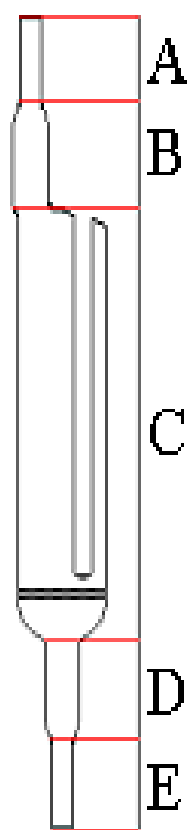


Figura 8: Esquema do micro-reator tubular de leito fixo empregado nos testes catalíticos.

Tabela 4. Dimensões do microreator empregado nas reações catalíticas.

<i>Partes</i>	<i>Diâmetro externo (mm)</i>	<i>Comprimento (mm)</i>
A	5,65	5,00
B	8,65	8,00
C	15,85	10,00
D	8,65	9,00
E	5,65	6,00
Poço	5,40	9,00

Fonte: Direta

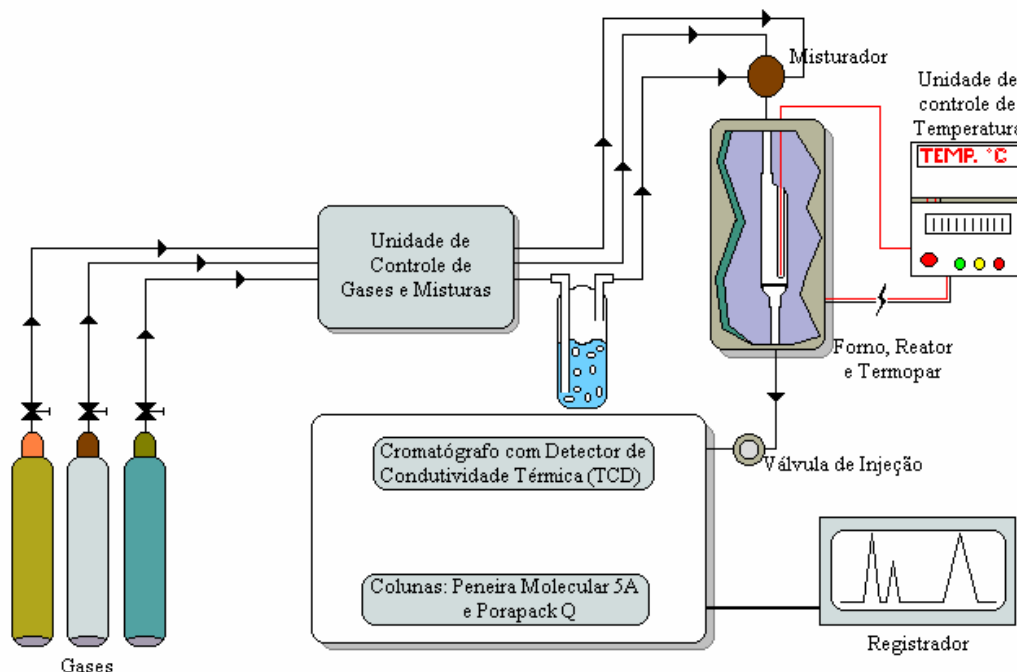


Figura 9: Esquema empregado na avaliação catalítica de decomposição de óxido nítrico para os catalisadores suportados em carvão ativado.

O teste catalítico da figura 9 é constituído dos seguintes componentes:

- Sistema de alimentação de gases
 - Óxido nítrico (N_2O): mistura 8,12% de N_2O/He (White Martins);
 - Oxigênio (O_2): mistura de 10,2% de O_2/He (White Martins);
 - Hélio (He): ultrapuro 99,999% (White Martins)
 - Água (H_2O): obtida através de um saturador com temperatura adequada a fornecer 10% de vapor ao sistema.
 - Sistema de controle de vazão de gases, constituído de válvulas on/off, válvulas de ajuste fino (agulha), manômetros e medidor de fluxo (“bolhómetro”).
- Reator catalítico:
 - Reator cilíndrico constituído de vidro borossilicato, com placa de vidro sinterizado e poço para termopar (Ver figura 11).
 - Forno com potência de 2000W, dotado de sistema de controle e indicação de temperatura através de um termopar do tipo J.

- Sistema de análise dos gases reacionais de saída:

O cromatógrafo foi ajustado para apresentar o melhor desempenho possível e, para tanto foram necessários alguns ajustes em seus parâmetros operacionais para se adequar ao tipo de análise que se faria. Tais ajustes são mostrados na tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros operacionais do cromatógrafo empregado para a análise dos gases de saída.

Parâmetro	Valor
Temperatura das colunas	30°C (temperatura ambiente)
Temperatura do detector	100°C (temperatura ambiente)
Gás de arraste	Hélio (He)
Vazão do gás de arraste	30 mL.min ⁻¹
Corrente no detector	174 mA

Fonte: Direta

Os resultados foram obtidos em triplicata após a reação ter atingido regime permanente, de modo a se obter uma boa reprodutibilidade dos dados. Cada teste catalítico foi precedido por um teste em branco (reator apenas com pérolas de vidro).

A conversão de N₂O a N₂ e O₂ foi quantificada com base na equação seguinte:

$$\chi = \frac{[N_2O]_{branco} - [N_2O]_{teste}}{[N_2O]_{branco}} \quad (26)$$

para a equação acima temos que:

χ é a taxa de conversão de N₂O a N₂ e O₂;

[N₂O]_{branco} é a concentração de N₂O na reação em branco;

[N₂O]_{teste} é a concentração de N₂O na reação em diferentes gradientes de temperatura.

As atividades catalíticas foram determinadas pela equação seguinte:

$$\alpha = \frac{\chi \cdot F_{N_2O}}{W_{cat}} \cdot 1000 \quad (27)$$

para a equação acima temos que:

α é a taxa de atividade em $\text{mmol}_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ apresentada pelo catalisador para a reação de abatimento do N_2O ;

$F_{\text{N}_2\text{O}}$ é o fluxo molar de N_2O ;

W_{cat} é a massa de catalisador empregada para a reação.

As atividades dos catalisadores que foram preparados visando seu emprego na remoção do óxido nitroso foram estudadas de modo a se determinar o efeito dos seguintes parâmetros:

- Decomposição direta do óxido nitroso (N_2O) pelos catalisadores.
- Efeito da presença de 8% de oxigênio.
- Efeito da presença de 10% de água.

Foi mantida constante a concentração de óxido nitroso em 1000 ppm (0,1%) e variando apenas as concentrações dos gases que foram adicionados um a um de modo a se verificar a influência de cada um deles na remoção do gás (N_2O).

6. Resultados e Discussão

6.1. Análise Química Elementar por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (WD-XRF)

As amostras dos materiais HP-C, HP-1, HP-2 e HP-3, foram submetidas a análise química quantitativa por fluorescência de raios-X (FRX) e os resultados são apresentados na tabela 6, seguinte.

Tabela 6: Análise elementar (%m) das amostras, determinado por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (WD-XRF)

	Cobre (%)		Cobalto (%)		Paládio (%)	
	Nominal	Experimental	Nominal	Experimental	Nominal	Experimental
HP-C	12,00	11,52	-	-	-	-
HP-1	12,00	9,12	-	-	0,10	0,092
HP-2	12,00	11,64	5,00	4,52	-	-
HP-3	12,00	9,86	5,00	4,01	0,10	0,081

Fonte: Direta

Analisando os resultados da análise química quantitativa, verifica-se que os percentuais de cobre, cobalto e paládio estão dentro do esperado. O processo de impregnação foi satisfatório, pois os resultados da análise química evidenciam que o processo apresenta uma margem de erro inferior a 10% em relação aos valores nominais.

Observa-se que os teores de cobre e cobalto das amostras HP-1 e HP-3 são menores quando comparados aos materiais de partida, HP-C e HP-2. Considerando que as impregnações foram sucessivas, sugere-se que esta diminuição tenha sido provocada pelo pH = 3,5 da solução-mãe contendo o ânion tetracloropaldato(II), $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, que é estável apenas em meio ácido. Nesta condição, existe a possibilidade de lixiviação durante as etapas de impregnação e lavagem dos catalisadores, como também a dissolução do suporte de carvão ativado, havendo perda de material.

6.2. Difratometria de Raios-X (DRX)

Os catalisadores em estudo foram submetidos à difração de raios-X, para que se pudesse verificar as fases cristalinas presentes em cada amostra (Figura 10).

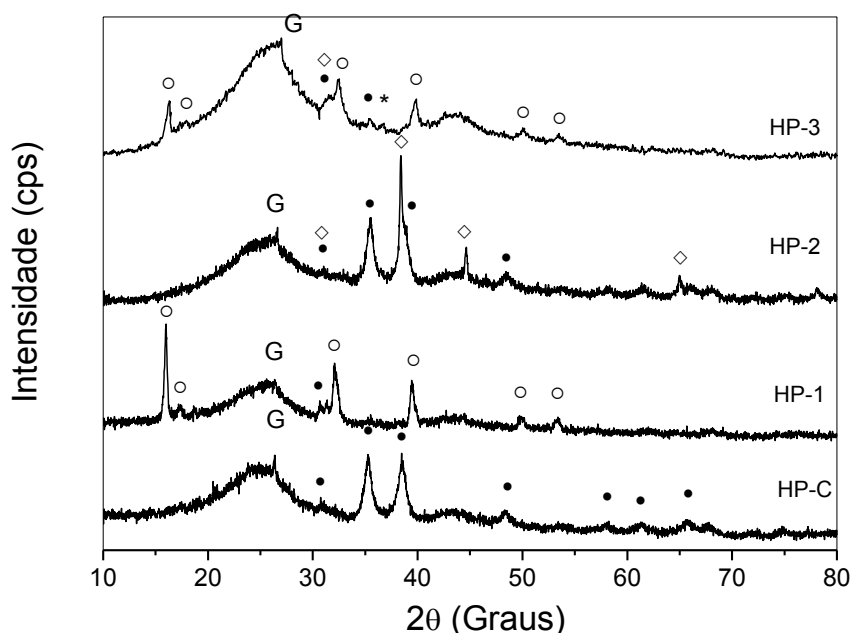


Figura 10. Difratoformas de raios-X das amostras de catalisadores suportados em carvão: G, grafite; ●, CuO; ◇, Co₃O₄; ○, Cu₂Cl(OH)₃ e *, Cu₂O.

O carvão ativado empregado no preparo dos demais catalisadores (HP-C) apresenta-se essencialmente amorfo aos raios-X, mas um pico em aproximadamente 26° 2θ, que corresponderia à reflexão (002) da estrutura formada pelo empacotamento de lamelas formadas pela condensação de anéis aromáticos, sugerindo a formação incipiente de fase gráfitica, cuja distância interlamelar é de 3,38 Å [74]. Além disso, observam-se picos em 35,3° e 38,6° 2θ, característicos da presença da fase tenorita (CuO) [75]. O óxido de cobre(II) também apresenta picos em 30,7°, 48,4°, 58,2°, 61,3° e 65,8° 2θ, menos intensos e, por isso mesmo, menos evidentes nos difratogramas da figura 10.

A impregnação com Co(II), seguida de calcinação a 350°C (HP-2), leva à formação de picos em 31°, 38,4°, 44,6° e 65° 2θ, coerentes com a presença da fase Co₃O₄ [76].

A impregnação com [PdCl₄]²⁻, seguida de calcinação a 350°C (HP-1 e HP-3), leva ao desaparecimento dos picos relativos ao CuO e ao Co₃O₄, respectivamente, e ao surgimento de um novo conjunto de picos em 16°, 17,2°, 32,1°, 39,5°, 49,7° e 53,4°. Como o teores de cobre e cobalto não diminuem significativamente com a

introdução do paládio, supõe-se que estes óxidos tenham se convertido em uma outra fase cristalina. Este conjunto de picos é coerente com a formação da fase $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ [77], formada pela dissolução de CuO na solução de HCl usada para impregnar o ânion $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. No catalisador HP-3, além dos picos já mencionados, existe também um pico de baixa intensidade em $36,8^\circ 2\theta$, que sugere a formação de Cu_2O [78]]. Não se observaram picos referentes aos óxidos de cobalto, sugerindo que o cobalto pode ter sido incorporado nas fases que contêm cobre.

Um pico em aproximadamente 40° é comumente atribuído a Pd metálico [79], entretanto nos catalisadores HP-1 e HP-3 a posição do pico é em $39^\circ 2\theta$, coerente com a formação de carbeto de paládio [80, 81]. Embora a formação de Pd ou de PdC não possa ser desconsiderada, ambas as fases possuem um pico menos intenso em torno de $45^\circ 2\theta$, mas nos difratogramas da figura 10, não se observam picos nessa região.

Não existem evidências da formação de outras fases, tais como PdO [82], Cu_2O [83], Co_3O_4 [84], CoO ou CuPdO_2 [85].

6.3. Caracterização Textural

6.3.1. Área Superficial Específica

As amostras dos catalisadores HP-C, HP-1, HP-2 e HP-3 tiveram suas áreas específicas determinadas pelo método proposto por Brunauer-Emmett-Teller (BET) em 1938 [86], que se baseia na adsorção de nitrogênio. Entretanto é fato conhecido e muito bem reportado na literatura especializada, que este método é pouco significativo quando o material analisado tem natureza microporosa. Isso porque se considera a formação de uma monocamada de moléculas de nitrogênio sobre a superfície do material em estudo, fato que não se verifica nos materiais microporosos, o que pode ocorrer é uma obstrução do acesso aos microporos por parte das moléculas de nitrogênio, impedindo o acesso e conseqüente mascaramento dos valores das áreas [65]. Todavia, é comum a determinação da área específica por esse método para fazer uma estimativa. Deve se considerar

ainda que, a deposição de partículas metálicas por impregnação leva à obstrução dos canais de acesso aos microporos, reduzindo assim o valor da área específica de modo mais acentuado. Neste caso, o volume de poros é mais representativo do que a área. De modo geral, a área BET determinada para materiais microporosos é menor que quando determinada pelo modelo de Langmuir, conforme evidenciado na tabela 7.

Tabela 7: Características texturais dos materiais estudados.

Catalisadores	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)		Volume médio de Poro (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio de Poro (Å)
	BET	Langmuir		
HP-C	700,2	937,7	0,4163	45,23
HP-1	480,9	651,4	0,3046	44,74
HP-2	732,5	983,1	0,4340	45,45
HP-3	662,8	892,2	0,4033	45,48

Fonte: Direta

Para a obtenção de características texturais mais representativas dos materiais estudados fez-se necessário um tratamento detalhado das isotermas de adsorção-dessorção, com seus respectivos *loops* de histerese, através de diferentes modelos a serem discutidos a seguir.

6.3.2. Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (BJH)

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas plotando a pressão relativa (P/P°) em função do volume adsorvido em cm^3 , em condições normais de temperatura e pressão, por grama de material estudado, a 77K, e descrevem isotermas de adsorção do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. O *loop* de histerese, que ocorre no ramo da dessorção do gás e que está diretamente associado ao processo secundário de condensação capilar, resulta no preenchimento completo dos mesoporos em $p/p_0 < 1$. Em alguns casos, de maior simplicidade, a parte inicial da curva segue o mesmo perfil que aquele do tipo II, entretanto se o ponto B, inflexão que surge abaixo de 0,2 de P/P° , estiver bem definido pode se obter a capacidade da monocamada [65, 87].

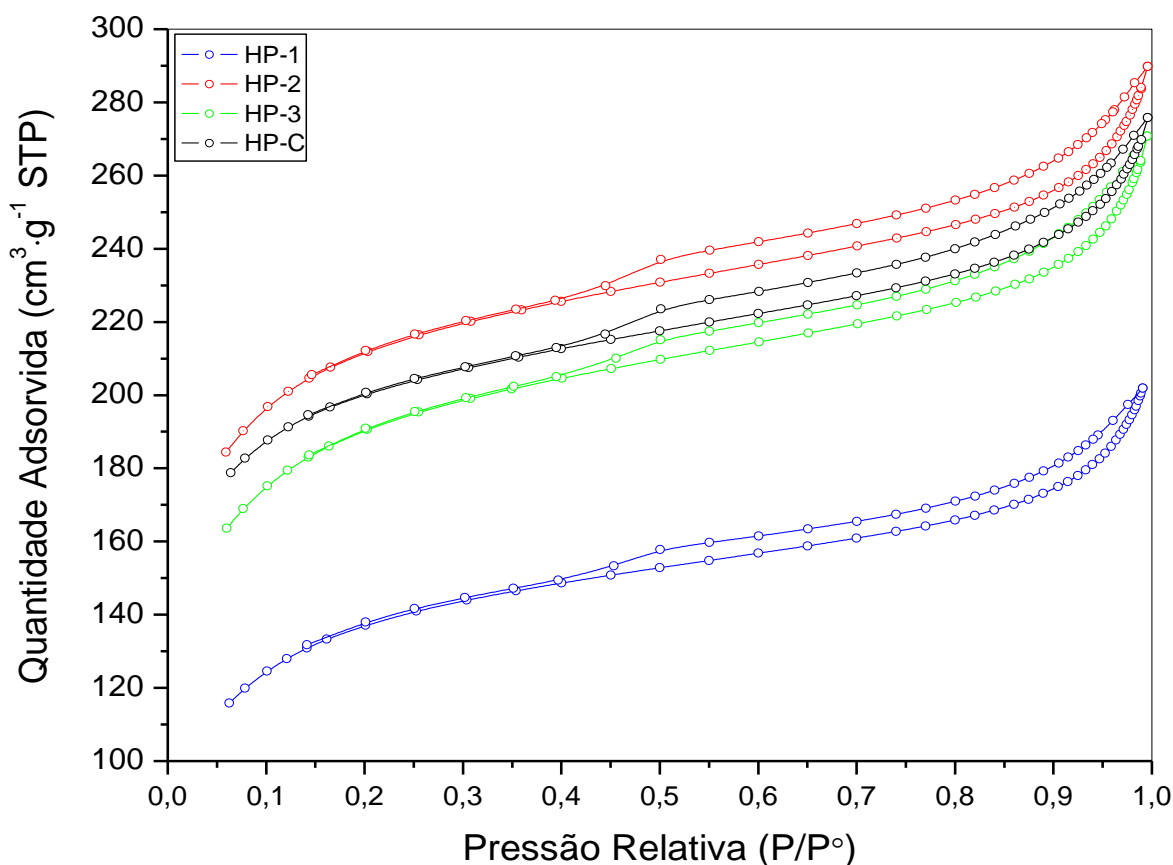


Figura 11. Isotermas de Adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) a 77K, obtidas pelo método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) para os materiais estudados.

As isotermas de adsorção e dessorção obtidas para os catalisadores estudados mostraram histerese do tipo H3 de acordo com a classificação da IUPAC, mostrado no Anexo I. Este *loop* é característico de materiais que mostram redes complexas de poros que se intercomunicam e se fecha em $p/p^\circ = 0,42$, quando se utiliza o nitrogênio a 77K como adsorbato. A parte inicial da isoterma ($p/p^\circ < 0,4$) é atribuída a formação de multicamadas de adsorção do gás [88].

As isotermas de adsorção também podem dar informações muito valiosas acerca da estrutura porosa do material, bem como da sua distribuição de poros em toda a sua extensão. A classificação dos poros, de acordo com o seu tamanho, pode ser visto na tabela 9 do anexo II.

Assim, embora as isotermas obtidas (figura 11) correspondam ao tipo IV, característico de materiais mesoporosos, o loop de histerese é do tipo H3. Isto sugere a existência de poros lamelares, característico de materiais argilosos. Todavia, este fato pode ser atribuído a uma variação da estrutura de placas gráficas que podem formar poros tipo fendas. De qualquer forma, temos um carvão que apresenta uma estrutura altamente desorganizada, com poros de diversas naturezas e com tamanhos muito diferenciados.

A distribuição do tamanho de poros evidenciou a existência de uma zona de microporosidade, para valores de tamanho de poros inferiores a 20 Å, enquanto que a mesoporosidade fica bastante evidente para os valores em torno de 40 Å, que fica situado dentro da faixa de mesoporosidade, conforme pode ser observado na figura 13.

A distribuição de tamanhos de poros mostrada na figura 12 foi obtida com a derivada do volume em função da massa ($\partial V/\partial \log(w)$) obtida no ramo da dessorção da isoterma de BJH. Entretanto, este tratamento não mostrou capacidade em definir os poros que situam-se em tamanhos inferiores a 20Å, cuja existência era percebida pela acentuação das curvas de distribuição de poros para valores inferiores a 20Å.

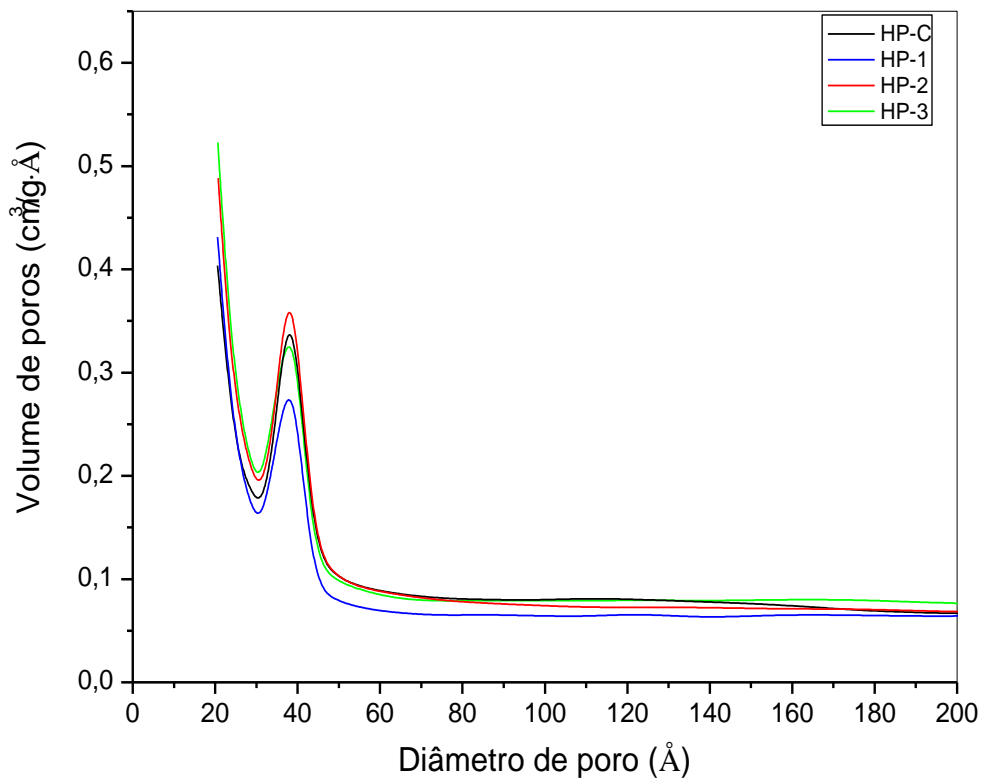


Figura 12. Distribuição de tamanho de poros.

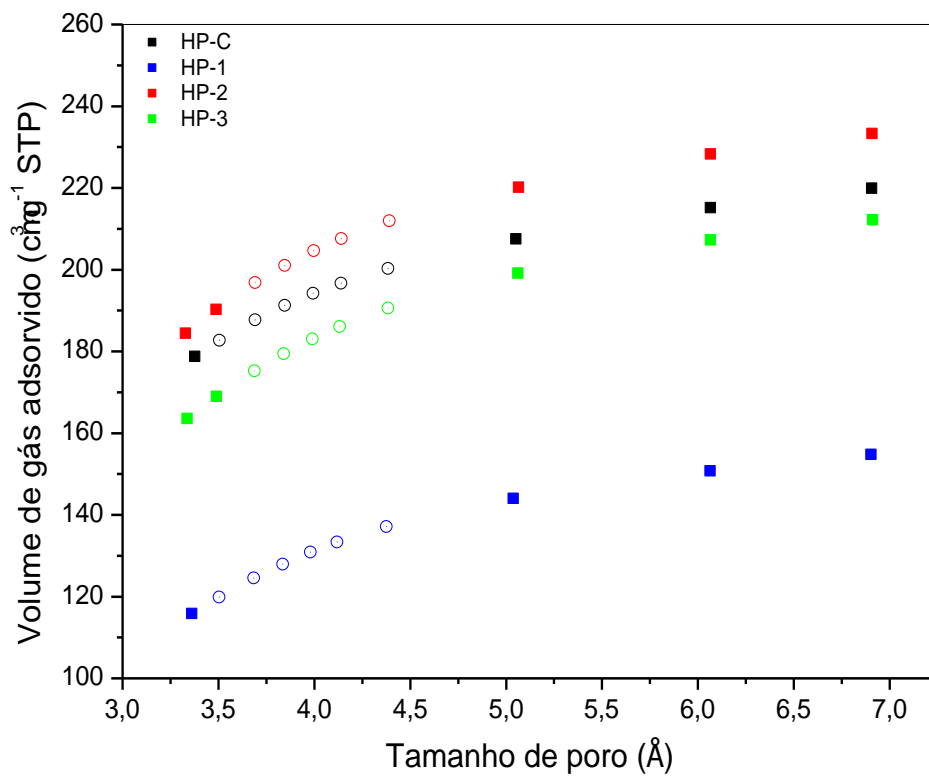


Figura 13. Curva t-Plot para os catalisadores estudados.

Um maior esclarecimento sobre a distribuição de poros se dá empregando um método desenvolvido por Harkins & Jura [65, 67], que proporciona uma maior compreensão da distribuição e tamanho dos poros presentes no material. O método t-Plot busca quantificar a espessura da camada de gás adsorvido na superfície externa e nas paredes de mesoporos e macroporos, normalizando dessa forma os eixos verticais de ambas as isotermas em relação à espessura média da camada de adsorbato formada sobre a superfície adsorvente. Os desvios dessa curva do sentido horizontal revelam a presença de microporos no material em análise [88, 89].

A microporosidade fica evidente na avaliação do t-Plot quando analisado o tamanho dos poros, que estão distribuídos numa faixa que se situa entre 3 e 7 Å, tamanhos que remetem à classificação de ultramicroporos.

As principais características texturais dos materiais em estudo se relacionam com a bimodalidade do carvão ativado [90]. Isso é consistente com o fato de que os carvões apresentam isotermas do tipo IV, característico de materiais mesoporos, com loops de histerese do tipo H3, relacionado a estruturas lamelares. No carvão ativado existe uma fase gráfica, que já foi constatada por difração de raios-X (DRX), sendo essa fase composta por lamelas sobrepostas justificando, dessa forma, os loops de histerese H3. A formação de poros tipo fenda (*slit*) podem ser atribuídos a defeitos nessas estruturas lamelares, onde essas placas se unem em uma de suas extremidades, formando assim uma fenda; o que justificaria a presença dos ultramicroporos nos materiais. O carvão ativado apresenta desse modo, características bem peculiares, por mostrar uma variação de porosidade muito ampla, situando-se dos ultramicroporos até a mesoporosidade.

Os carvões ativados podem apresentar em sua estrutura cerca de 80% de microporos, 15% de mesoporos e 5% de macroporos [9]. Portanto, era esperada a constatação dessa distribuição nos materiais estudados, entretanto o que se observou foi uma tendência à mesoporosidade do carvão, o que foi mostrada pelo volume de poros contra o tamanho, mostrando valores para os tamanhos de poros que variam entre 38 e 40Å, conforme pode ser visto na figura 12.

A estrutura porosa do carvão ativado é de uma complexidade muito grande, o que pode ser visto na figura 14. Este material tem uma rede de poros que podem se interconectarem gerando canais de acesso muito difícil ao adsorbato, de forma que sua macroporosidade e mesoporosidade são um caminho de acesso a sua

intrincada rede de ultra, super e microporos, cujo estudo requer uso de técnicas cada vez mais elaboradas.

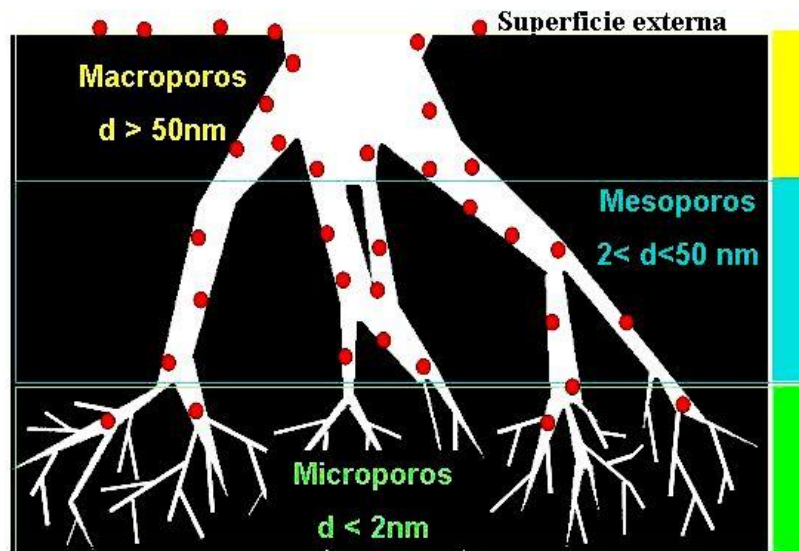


Figura 14. Representação esquemática do sistema poroso do carvão ativado. [91]

A micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), figura 15, mostra em detalhes a estrutura de um carvão ativado de origem vegetal, explicitando bastante a diversidade de porosidade neste tipo de material.

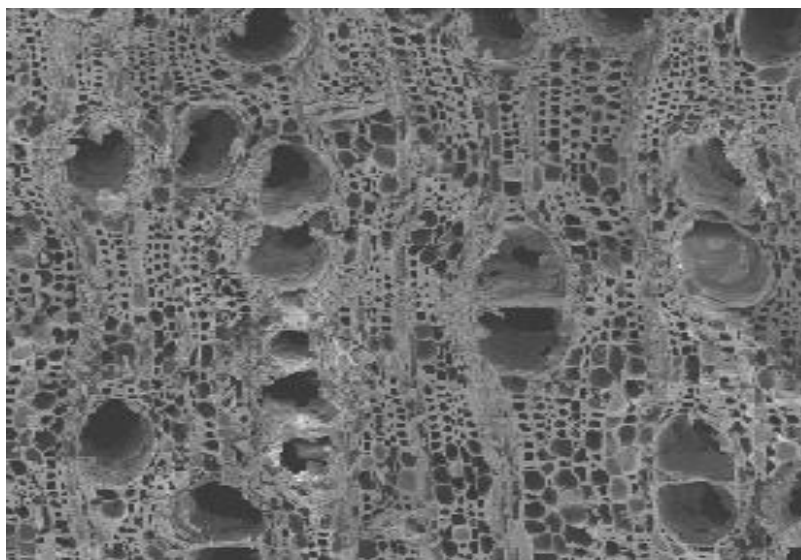


Figura 15. Micrografia SEM de uma amostra de carvão ativado[92].

Em trabalho recente, **Hamdy et al (2005)**[93], constatou que as cargas de cobre colocadas sobre o carvão ativado proporcionavam uma variação de área específica na faixa de 616 a 777 m²·g⁻¹, e que o volume de poro variava de 0.5 a 0.7 cm³·g⁻¹, enquanto que o diâmetro de mesoporo era estimado em torno de 4nm. O autor acredita que as partículas de cobre poderiam estar se colocando nas vias de acesso aos poros e obstruindo-os, o que foi constatado quando se aumentava a carga de cobre, havendo assim a redução do volume de poros. Os procedimentos experimentais empregados para a preparação dos materiais em estudo evidenciam as variações do meio em presença de um substrato comum, o cobre em sua forma oxidada (CuO). Entretanto, a ação do meio impregnante dos outros metais sobre o cobre, proporcionou alterações tanto em sua concentração quanto na estrutura do suporte. Fato que justificaria a existência de tão grande variação de texturas para um mesmo material.

6.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de infravermelho coletados *in situ*, a temperatura ambiente (~25°C) mostram que o material HP-1 apresenta adsorção de óxido nitroso (N₂O), o que pode ser visto na figura seguinte:

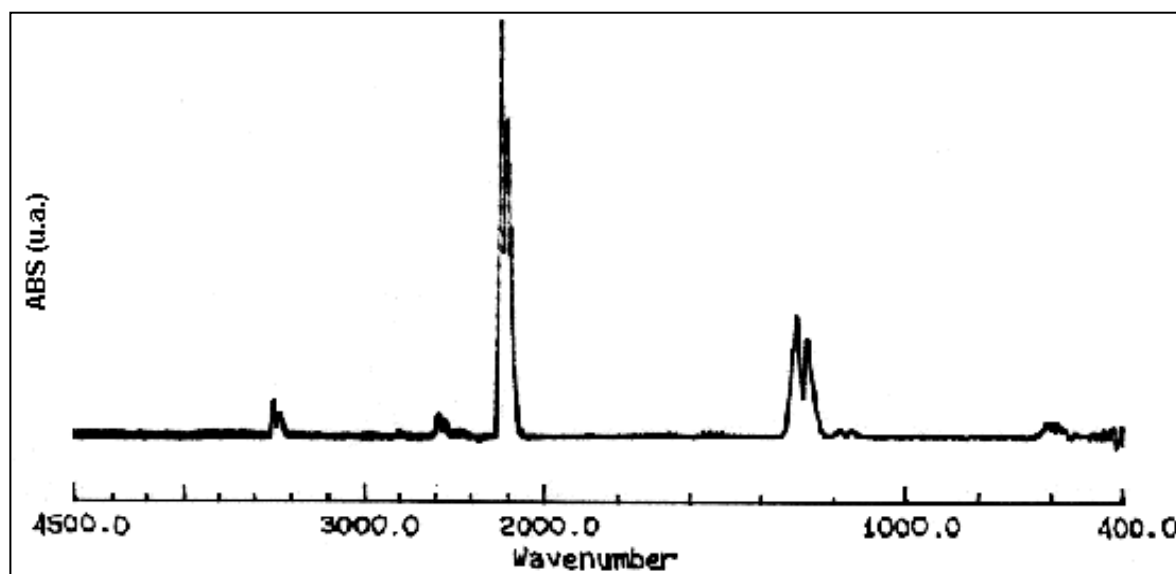


Figura 16. Espectro FTIR de N₂O adsorvido sobre Cu,Pd/C(HP-1) a 25°C.

O espectro de infravermelho evidencia a presença de óxido nitroso adsorvido na superfície do catalisador HP-1 conforme a banda que aparece em 2240cm^{-1} e que é atribuída ao N_2O . Entretanto, esta banda deve-se a vibração de N_2O adsorvido em um sítio adjacente ao oxigênio alfa (O_α) [94].

As bandas a 3463 , 2474 , 2205 , 1302 , 1273 e 590cm^{-1} , são atribuídas aos modos vibracionais ν_1 (estiramento simétrico) mais ν_3 (estiramento assimétrico), $2\nu_1$, ν_3 da molécula de N_2O livre, N_2O adsorvido verticalmente à superfície (ligado através do N_2), ν_1 estiramento simétrico da molécula de óxido nitroso na fase vapor e ν_2 (N_2O fisissorvido com seus eixos paralelos à superfície, respectivamente[95]. De modo que fica nítida a presença de N_2O adsorvido a temperaturas inferiores a 100°C no carvão ativado que apresenta paládio em sua composição, ou seja os materiais HP-1 e HP-3.

6.5. Redução Termoprogramada (TPR)

Os perfis de redução com temperatura programada foram obtidos para todas as amostras de catalisadores estudados, como mostra a figura 17, a seguir:

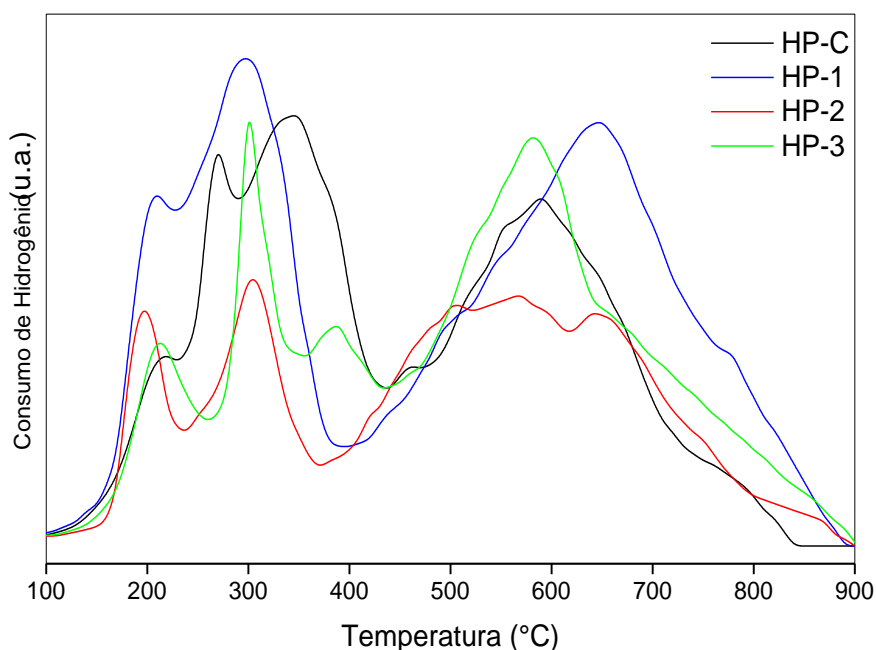


Figura 17 – Perfis de redução termoprogramada dos materiais preparados por impregnação difusional.

De acordo com os resultados obtidos é possível perceber que os perfis de redução são característicos para cada metal depositado por impregnação em via úmida.. O cobre é um dos metais cujo perfil de redução mais se tem estudado, servindo dessa forma de padrão para estudos de redução termoprogramada (TPR). Sua redução ocorre a temperaturas ao redor dos 180°C, com o máximo em 200°C, e as etapas de redução com hidrogênio são bem reportadas na literatura especializada [96].

A redução dos íons cobre pode ocorrer de duas formas diferentes, isso porque se pode ter o cobre em seu estado de oxidação +2 ou +1, sendo que o Cu(II) é o mais estável. A reação seguinte mostra a redução do íon Cu²⁺, que é descrita como,



Sendo que essa equação apresenta uma razão hidrogênio/cobre igual a 1. Entretanto, quando se tem uma razão [H₂/Cu] igual a 0,5 temos um processos de redução que pode ser descrito pela equação seguinte,



A equação 28 mostra que quando se tem uma razão [H₂/Cu] igual ou próxima a 1, tem-se uma predominância dos íons cobre em seu estado de oxidação +2, podendo haver íons cobre no estado +1. Todavia a equação 29 mostra que quando a razão [H₂/Cu] é menor que 1, tem-se que a predominância dos íons Cu⁺ existe, podendo haver uma pequena parcela de íons Cu²⁺ [8].

A depender do material em que o cobre esteja disposto podem ocorrer diferentes temperaturas de redução, como é o caso dos zeólitos, onde o cobre estando em posição de troca pode aumentar a temperatura de redução para algo em torno de 430°C; ou então, reduzir a temperatura de redução para cerca de 180°C isso se deve ao fato de haver íons cobre com maior grau de liberdade, provavelmente essas espécies são originadas do cobre presente em soluções aquosas [23, 35].

Os catalisadores estudados apresentam perfis de redução bem definidos. O cobre apresenta um perfil de redução que se inicia a uma temperatura de cerca de 150°C se estende até 250°C com máximos ao redor de 200°C. Observa-se que

ocorrem pequenos deslocamentos em relação à temperatura de redução do cobre, isso se deve ao sistema bimetálico e trimetálico e a interação entre cada um desses metais no sistema como um todo.

O catalisador HPC apresentou um comportamento diferente do esperado apresentando um pico de redução característico do cobre localizado em pontos de difícil acesso da mistura reacional, apresentando temperaturas de redução mais elevadas, como a 270 e 350°C.

O catalisador HP-1, contendo cobre e paládio, apresentou temperaturas de redução características apenas do cobre, entretanto, isso não indica a ausência do paládio, mesmo estando numa concentração muito baixa ($> 0,1\%$). Segundo **Santos (2002)** [97] quanto menor é a partícula de óxido de paládio, menor é sua temperatura de redução, podendo se reduzir à temperatura ambiente. Isso poderia explicar a não detecção do pico de redução do paládio nos catalisadores que o contém (HP-1 e HP-3), já que os experimentos foram realizados na faixa de 100 a 900°C.

Os catalisadores HP-2 e HP-3, que apresentam o cobalto em sua composição, evidenciam temperatura de redução em dois pontos distintos, a cerca de 310°C percebe-se a redução do cobalto em ambos os catalisadores, entretanto no catalisador trimetálico HP-3, surge um pico de baixa intensidade, também característico do cobalto, a 390°C. Isto leva a crer que as interações dos metais no sistema tenham aumentado a temperatura de redução do cobalto.

Outra característica marcante na redução dos catalisadores em estudo é a presença de picos muito largos, que se fazem presentes em todas as amostras, em temperaturas acima de 450°C. Isso pode ser explicado pela decomposição do próprio suporte, que tem suas ligações duplas superficiais rompidas pelo agente redutor.

6.6. Ensaio Termoanalítico

6.6.1. Análise Termogravimétrica e Termogravimetria Diferencial (TG/dTG)

Todas as amostras foram submetidas a análise térmica em diferentes atmosferas, com o objetivo de estudar a perda de massa de cada catalisador nas diferentes condições. Para tanto, foram empregadas três atmosferas, uma inerte (nitrogênio) e duas outras de caráter oxidante (oxigênio e óxido nítrico). O óxido nítrico representa um grande interesse para o estudo, pois este é o gás que se deseja abater com o emprego dos catalisadores à base de carvão. A faixa de temperatura estudada também foi definida em função dos testes e da temperatura de operação da maioria das plantas industriais que emitem o óxido nítrico (N₂O).

Todas as amostras de catalisador foram submetidas a uma avaliação de perda de massa total. Os resultados são mostrados na tabela 8.

Tabela 8 – Perda de massa (%) dos catalisadores determinada por termogravimetria.

Catalisadores	Atmosfera		
	O ₂ (ar)	N ₂ O	N ₂
HP-C	65,4%	43,4%	10,6%
HP-1	68,3%	26,4%	13,7%
HP-2	70,9%	40,6%	8,3%
HP-3	68,9%	36,8%	7,9%

Considerando as diferentes atmosferas, tem-se que o catalisador em presença de gás inerte (nitrogênio) teve uma perda de massa em torno de 10% que se pode atribuir a eliminação de água fisissorvida. A presença de água nos catalisadores é previsível porque o carvão ativado é um material de grande capacidade adsorviva, além de apresentar uma elevada área superficial específica.

Os catalisadores, quando analisados em presença de óxido nítrico, apresentaram perda de massa média em torno de 36%. A perda de massa total é muito mais acentuada quando a atmosfera é rica em oxigênio (ar sintético), alcançando cerca de 70%.

A figura 18 apresenta as curvas diferenciais de perda de massa das amostras em atmosfera de nitrogênio. Principalmente, sob atmosfera inerte de nitrogênio (N_2), a perda de massa é proveniente da liberação das moléculas de água, em temperaturas inferiores a $100^\circ C$

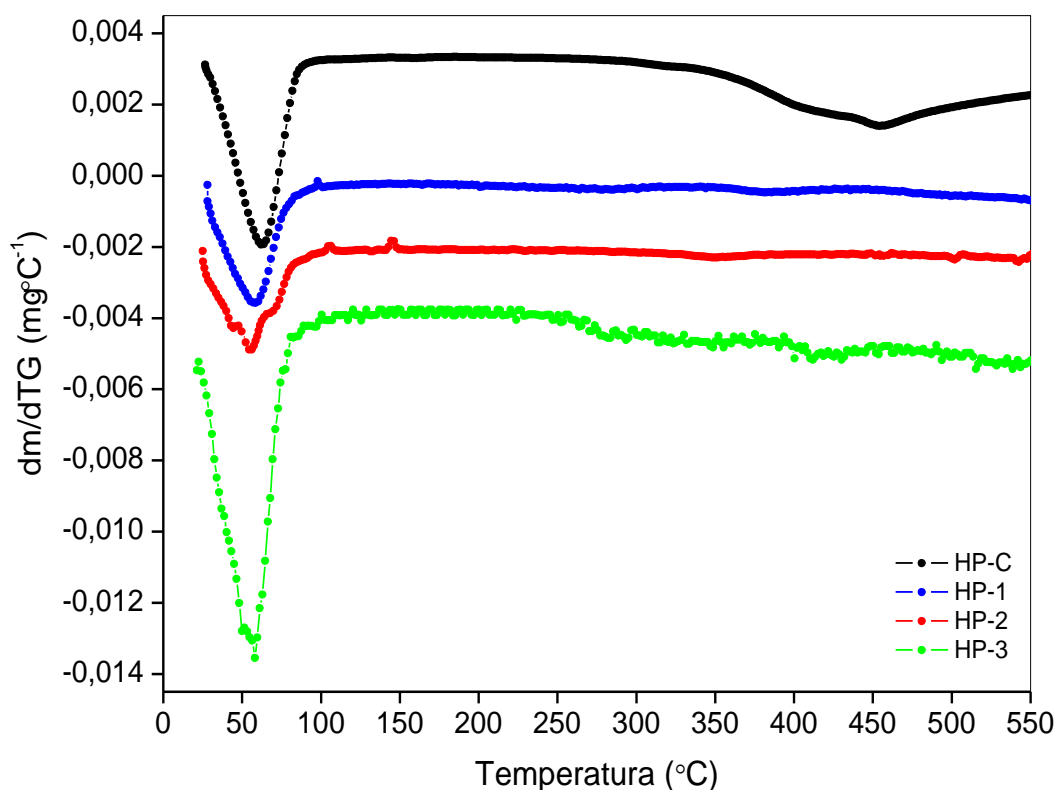


Figura 18. Curvas termogravimétricas diferenciais (dTG) das amostras de catalisadores em atmosfera de nitrogênio (N_2).

O catalisador HP-C apresenta um pico em torno de $450^\circ C$ que pode ser atribuído a desidroxilação de grupos superficiais. Mesmo considerando que esses catalisadores tenham passado por um processo de secagem a $60^\circ C$, em vácuo, por 12 horas e, em seguida, calcinado a $300^\circ C$, por um período de 24 horas, em atmosfera de nitrogênio, uma rápida reabsorção de água é possível quando do manuseio destas amostras que, são colocadas no equipamento de análise térmica sem sofrer um pré-tratamento de secagem.

Em presença de N_2O , de acordo com a figura 19, pode-se observar a perda de massa característica da liberação de moléculas fisissorvidas ou fracamente adsorvidas a temperaturas inferiores a $100^\circ C$.

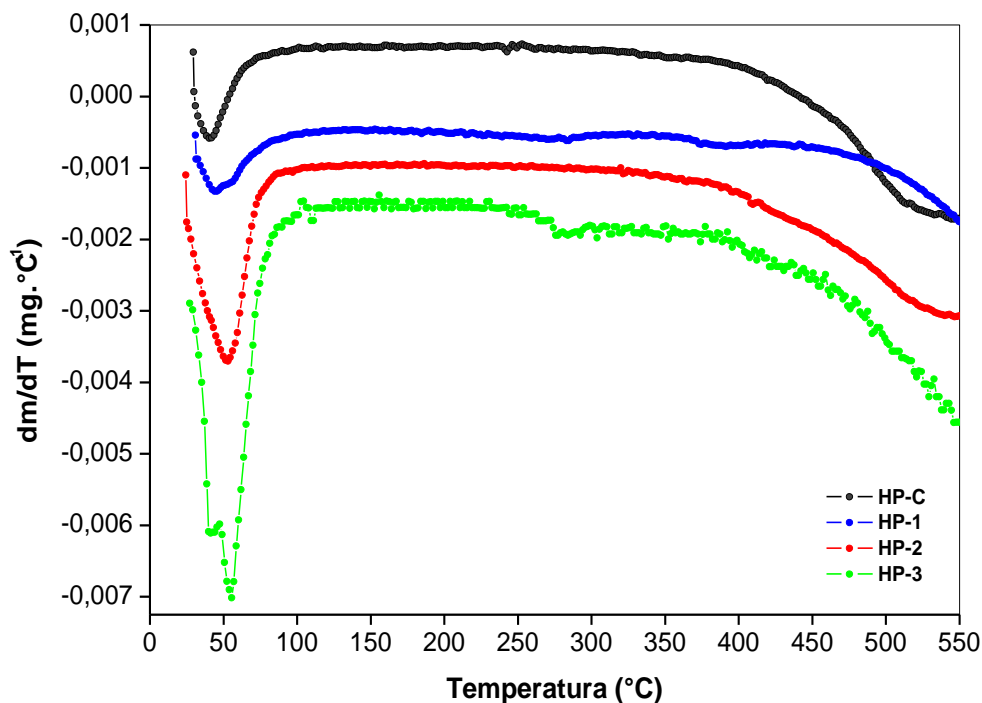


Figura 19. Curvas termogravimétricas diferenciais (dTG) das amostras de catalisadores em atmosfera de óxido nitroso (N_2O).

Os ombros de perda de massa verificados em HP-1 e HP-3 podem ser atribuídos a dessorção de óxido nitroso, já que essa molécula adsorve em temperatura ambiente nos materiais que contém paládio, o que pode ser constatado pela análise das bandas de infravermelho visto na figura 16. A partir de 400°C até o fim das análises torna-se perceptível uma perda de massa que acontece com o aumento gradual da temperatura a partir de 500°C, destacando que os gradientes para as amostras HP-C e HP-2 são menores. O catalisador HP-1 só apresenta perda de massa após a temperatura atingir os 450°C e mantém a queda até o fim da análise. A amostra HP-3, que é trimetálico, teve um comportamento diferenciado, apresentando intensidade elevada de perda de massa em duas etapas, na faixa de 25 a 100°C e de 400°C até o fim da análise, sendo que nessa última faixa a perda de massa é mais intensa e mantêm-se, diferentemente das amostras HP-C e HP-2.

Considerando a atmosfera de óxido nitroso (N_2O/He) e sabendo que o N_2O é um oxidante de maior seletividade, o que leva, preferencialmente, à adsorção sobre os íons metálicos, o que possibilitaria a decomposição dos nitratos, usados na preparação dos catalisadores ou ainda, remoção do cloro oriundo da redução do paládio que se encontra na forma do complexo $[PdCl_4]^{2-}/HCl$.

A superfície do carvão ativado é muito rica em grupos oxigenados que em presença de uma atmosfera oxidante, porém seletiva, pode sugerir que os grupos superficiais, tais como os fenóis, lactonas, carbonilas, éteres, quinonas, anidridos carboxílicos, entre outros, estejam sendo oxidados a temperaturas superiores a 500°C, promovendo desse modo, a liberação de monóxido e dióxido de carbono. [98, 99]

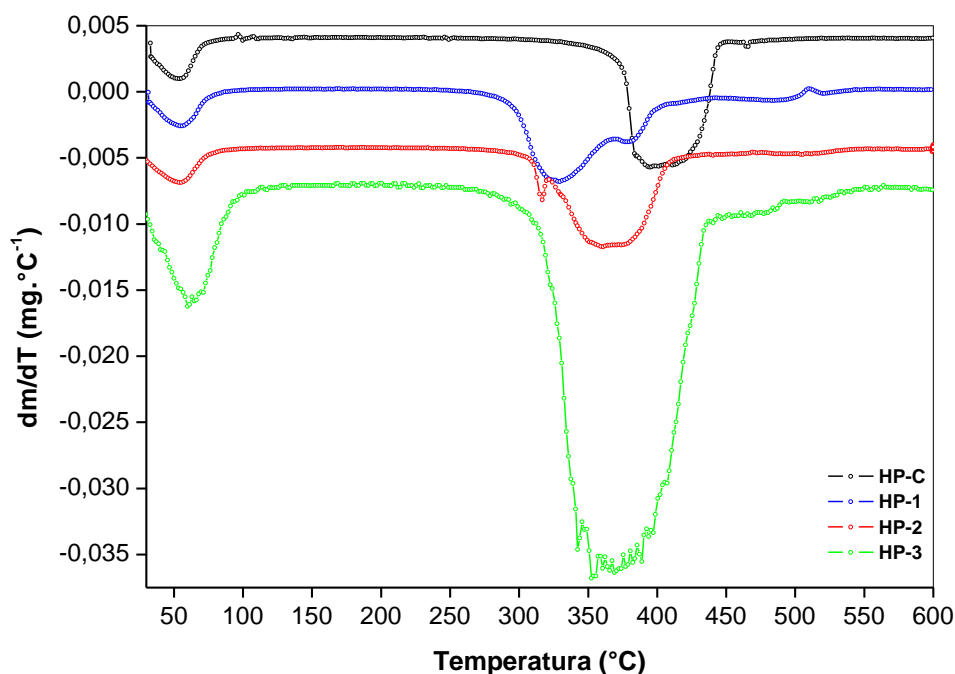


Figura 20 – Análise térmica dos catalisadores em atmosfera de oxigênio.

A figura 20 mostra os perfis de decomposição térmica dos catalisadores submetidos à análise em atmosfera de caráter fortemente oxidante (ar sintético). Para todas as amostras são verificadas perdas de massa em temperaturas inferiores a 100°C, que correspondem a perda de água fisissorvida na superfície do suporte. O catalisador HP-C apresentou uma perda de massa acentuada entre 370 e 450°C que corresponde a decomposição do carvão ativado, o que se dá com o rompimento das ligações duplas do tipo $=C=C=$ pelo oxigênio, formando CO e CO₂; uma segunda hipótese pode também ser levantada com base no trabalho de **Figueiredo, J. L. (1999) et al** [98] que mostra a presença de uma grande quantidade de grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão, podendo estes grupos estarem sendo oxidados a CO e CO₂.

O catalisador HP-1 apresenta uma perda de massa em duas temperaturas distintas, uma maior a 340°C que pode ser atribuída a decomposição do complexo residual da solução de paládio (tetracloropaladato); enquanto que a perda de massa a 370°C já foi explicada anteriormente.

HP-2 que foi impregnado com uma solução de nitrato de cobalto apresentou um comportamento característico da decomposição do nitrato da solução de partida.

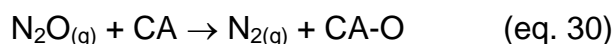
O catalisador HP-3, por ser trimetálico, apresenta um comportamento bem diferente dos demais; com uma perda de massa mais acentuada que os demais a baixas temperaturas (inferiores a 100°C), que é agravada pelo desprendimento do cloro oriundo do ácido clorídrico usado na solução precursora do paládio. Enquanto que a faixa de temperatura de 300 a 450°C se encontram mesclados todos os outros picos de perda de massa que os outros catalisadores estudados.

A análise do conjunto das curvas das figuras 18, 19 e 20 indica que:

- I. todos os materiais perdem massa em temperaturas inferiores a 100°C, atribuída a dessorção de água fisissorvida. Este pico foi sempre maior para o HP-3, independente do meio. Para o HP-3 e HP-1 este pico apresenta ombro, sugerindo a dessorção de outro tipo de molécula (O_2 ou N_2O), sendo mais nítido quando a análise foi feita em atmosfera de óxido nitroso. O aspecto comum é que, tanto HP-3 quanto HP-1 contém paládio.
- II. As demais perdas de massa são atribuídas à oxidação do carvão e ocorrem a temperaturas progressivamente mais elevadas para a série $O_2 > N_2O > N_2$. As massas são contudo estabilizadas após este processo de oxidação. Em presença de N_2O , os catalisadores contendo paládio não se estabilizam, sugerindo que o processo de oxidação contínua.

6.6.2. Parâmetros Cinéticos na Decomposição dos Materiais

Para melhor avaliar a extensão da oxidação do carvão ativado em presença de N_2O , foram obtidas curvas de perda de massa ($\chi\%$) representadas na figura 21, sob diferentes taxas de aquecimento ($\beta = 5, 10$ e $20^\circ C \cdot min^{-1}$). Estas curvas indicam que, na faixa de temperatura investigada, são estabelecidos diferentes regimes reacionais: dessorção de água, óxido nitroso fracamente adsorvido e outras espécies adsorvidas sobre o suporte (A); adsorção dissociativa de N_2O , com liberação de N_2 (B), conforme a reação seguinte:



E combustão do suporte (CA) a CO_2 e/ou CO resultando em perda de massa mais significativa (C).

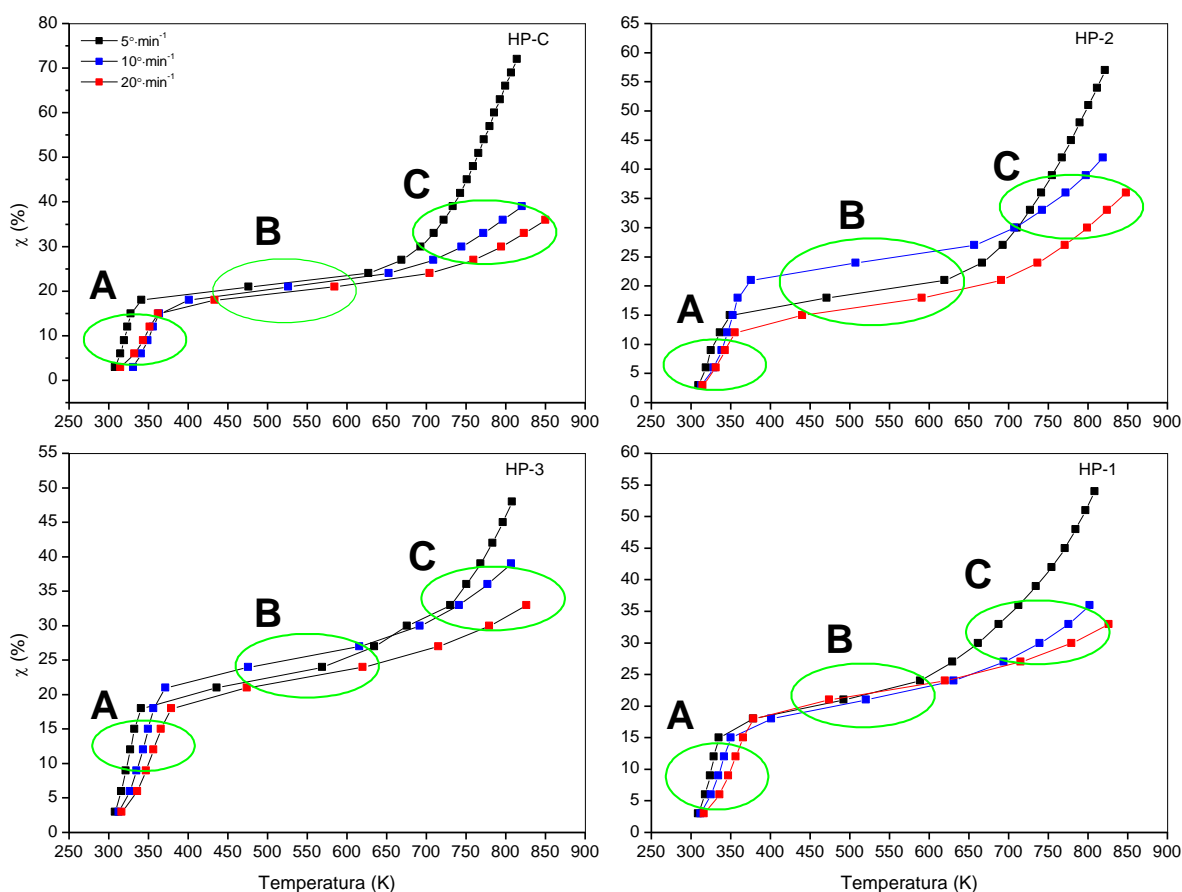


Figura 21. Curvas térmicas dos materiais em atmosfera de óxido nitroso (N_2O).

Assim, considerando que, no regime reacional C, a perda de massa se deve essencialmente à oxidação do carvão ativado, ou seja, à conversão do carvão do carvão a CO_2 e CO , é possível determinar os parâmetros cinéticos da reação de combustão do suporte, usando o modelo de cinética livre proposto por Vyazovkin, S. (1988) [69]. Este modelo admite a hipótese de que a energia de ativação é constante para uma faixa de conversão. Desse modo, a energia de ativação de uma reação pode ser determinada para uma dada isoconversão, em regime não isotérmico, pela equação de Vyazovkin.

A conversão $\chi(\%)$ do carvão ativado em presença de N_2O , na faixa de temperatura atribuída a combustão (C, na figura 22) e sob taxa de aquecimento β especificado, foi representada em função da temperatura, para os materiais estudados e estão apresentados na Figura 22.

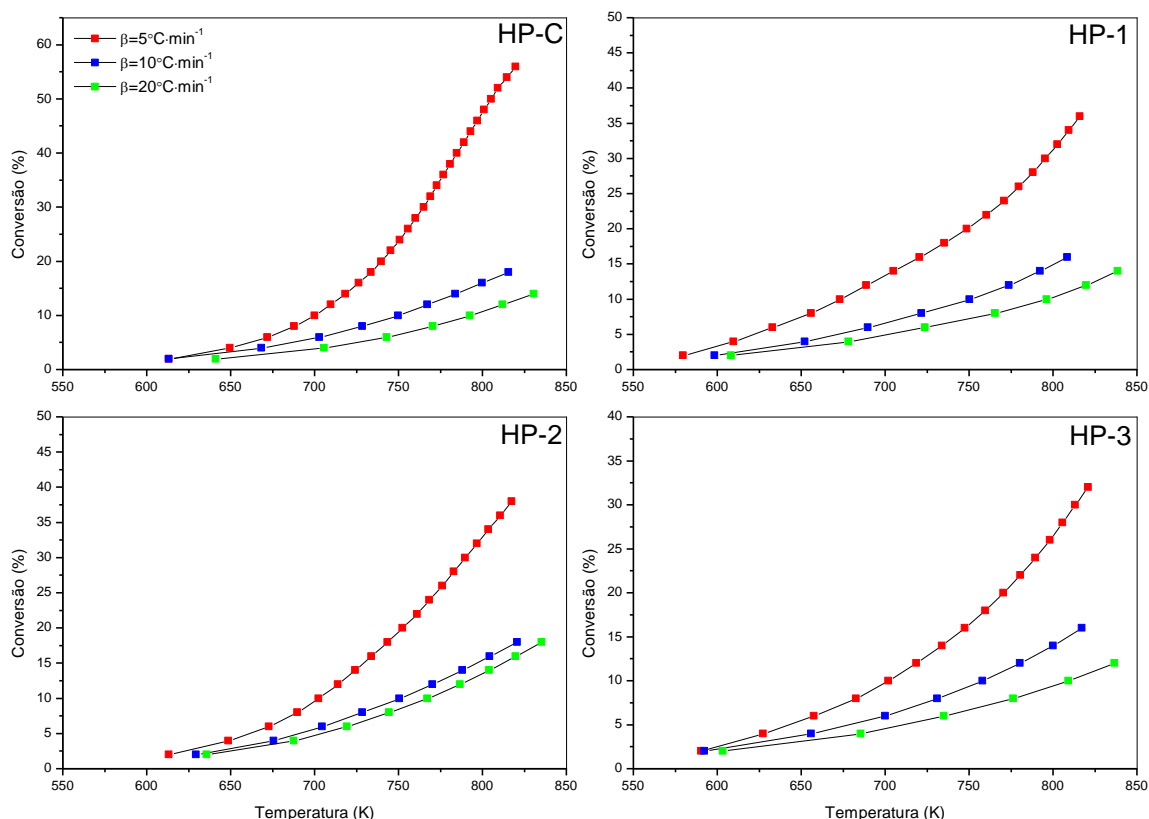


Figura 22. Conversão (%) em função da temperatura $T(\text{K})$ para a etapa C de decomposição do suporte.

Os valores de energia de ativação obtidos de acordo com o modelo proposto por **Vyazovkin, S. et al** [70-73] estão coletados na tabela 9:

Tabela 9. Energias de ativação para os materiais estudados.

Catalisadores	Energia de Ativação (kJ·mol ⁻¹)
HP-C	31,3
HP-1	47,8
HP-2	25,6
HP-3	28,3

Os valores de $E_a(\alpha)$ determinados se correlacionam bem com a área específica dos materiais, conforme pode ser verificado na Figura 23

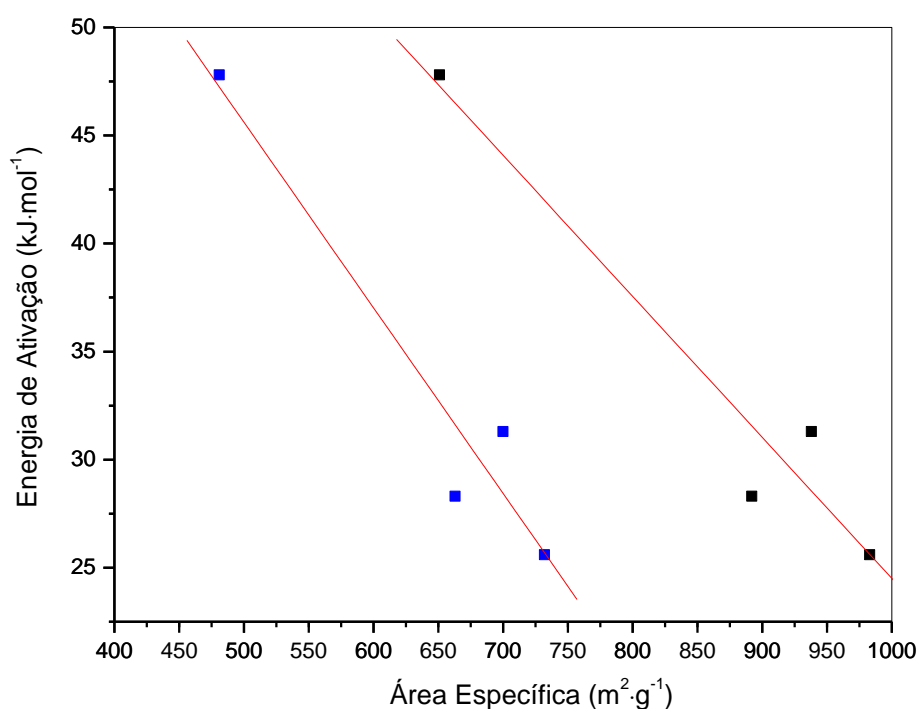


Figura 23. Correlação entre as áreas específicas [(■) BET e (■) Langmuir] e as energias de ativação (E_a) para cada material.

Por outro lado, o valor do coeficiente linear da reta obtida na representação da equação de Vyazovkin (eq. 25) para o HP-1 se diferencia mais significativamente dos valores obtidos para os demais materiais. Este fato pode ser interpretado como resultante da função de reação $g(\alpha)$ diferenciada em um meio poroso que apresenta

características químicas e texturais também diferenciados em relação aos demais. Conforme discutido anteriormente, a impregnação do carvão ativado de partida com $[\text{PdCl}_4]^{2-}_{(\text{aq})}$, em meio fortemente ácido, levou à destruição da estrutura porosa e à formação da fase $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. Esta fase, aparentemente inativa para a decomposição de N_2O , favorece a combustão do carvão ativado a temperaturas superiores a 450°C . Conforme pode ser verificado na figura 20, os materiais que não contêm Pd tendem a estabelecer um patamar de estabilidade a partir de 450°C , em oposição aos catalisadores que contêm Pd, que apresentam perda de massa contínua.

Os valores obtidos são relativamente baixos, para todos os materiais estudados, quando comparados aos valores encontrados por **Carabineiro, S. A. (1999)**[100], para a oxidação de carvão ativado com N_2O . Cabe mencionar que aqueles valores foram obtidos através de experimentos sob condições isotérmicas e que os materiais estudados apresentavam textura bem diferente do carvão empregado neste trabalho. Nesse mesmo estudo, a autora emprega carvão ativado em pó (100μ) e, densidade muito elevada ($2,1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) em comparação ao carvão Calgon S-Sorb ($0,41\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) empregado neste estudo, o que favorece a maior gaseificação por parte do carvão empregado como suporte nos catalisadores deste trabalho.

6.7. Testes Catalíticos

Os catalisadores que foram preparados e caracterizados passaram por testes catalíticos com o objetivo de avaliar a eficiência de cada um deles na reação de abatimento do óxido nitroso (N_2O).

6.7.1. Decomposição Direta de Óxido Nitroso (N_2O)

Os primeiros testes catalíticos realizados para o abatimento do óxido nitroso foram efetuados sem a presença de qualquer outro gás reagente. O N_2O foi diluído de modo a se obter uma concentração gasosa de 2000 ppm, em Hélio (UP). Os resultados da decomposição direta do óxido nitroso sobre os catalisadores preparados e caracterizados são mostrados na figura 24

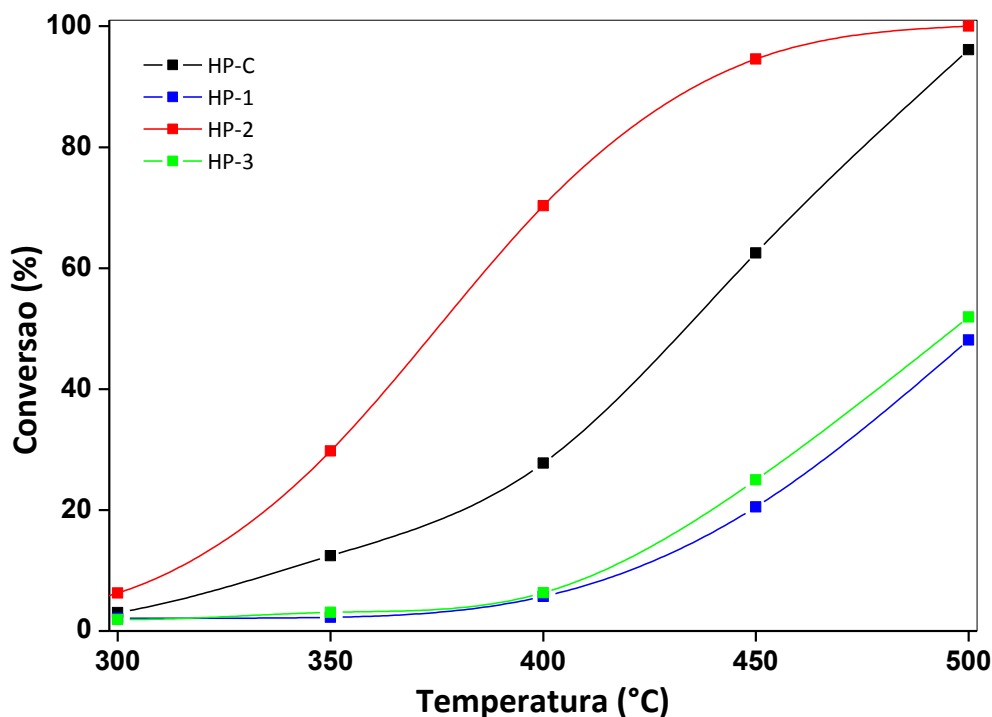


Figura 24 – Decomposição direta de óxido nitroso ($[N_2O]=2000\text{ppm}$ com balanço de Hélio (He) e $GHSV=30.000h^{-1}$)

Verifica-se que todos os catalisadores obtiveram uma taxa de conversão superior a 40% a uma temperatura de $500^{\circ}C$. Não há conversão de N_2O a N_2 a temperaturas inferiores a $300^{\circ}C$.

As amostras HP-C e HP-2 apresentaram taxas de conversão elevadas a baixas temperaturas (entre 300 e $400^{\circ}C$), o que é de grande interesse no aspecto ambiental, pois esta é a temperatura dos efluentes de muitas plantas que produzem N_2O . O catalisador HP-C apresentou os melhores resultados, com elevadas taxas de conversão, em temperaturas inferiores a 450° e atingindo conversão total de óxido nitroso a $500^{\circ}C$. Este aspecto é particularmente relevante à luz da figura 25, pois a reação está ocorrendo em uma faixa de temperatura onde o carvão ativado (suporte) não está sendo consumido por oxidação. Cabe mencionar que não foi detectado teor significativo de dióxido de carbono (CO_2) nos efluentes do reator a temperaturas inferiores a $400^{\circ}C$. Desconsiderando o efeito de decomposição térmica do N_2O , o que se dá em temperaturas acima de $680^{\circ}C$, toda a conversão apresentada é favorecida pelo emprego do catalisador, o que fica comprovado quando se faz a reação em branco, ou seja, sem o catalisador.

HP-2 apresentou resultados muito bons no que toca a conversão; entretanto, seu melhor desempenho se deu em temperaturas superiores a 450°C.

Os catalisadores que apresentaram melhores taxas de conversão, na verdade foram aqueles que continham apenas cobre ou cobre e cobalto, o que evidencia o alto poder catalítico desses metais para a reação de decomposição direta de N₂O. Essa característica do cobre e cobalto de potencializarem o abatimento do óxido nítrico tem sido reportado por vários pesquisadores; no entanto, as condições reacionais e o emprego de um carvão ativado comum e de baixo valor comercial têm sido o destaque desse trabalho.

De acordo com os resultados da reação de decomposição direta, verifica-se que as amostras HP1 e HP3 apresentaram resultados muito inferiores às demais, o que leva a crer que o sistema metálico Pd/Cu ou Pd/Co/Cu não foi tão eficiente quanto os outros. A análise dos resultados evidencia que os catalisadores que sofreram impregnação com a solução contendo paládio, obtiveram taxas de conversão muito abaixo do esperado. Esse fato admite várias hipóteses, entre elas, a de que o paládio em baixa concentração (inferior a 1000 ppm) poderia estar contribuindo para a formação de uma liga metálica com o cobalto e/ou cobre. A outra hipótese, e a mais plausível, é a de que o baixo pH da solução impregnante de paládio tenha feito com que esta tenha atacado, tanto a estrutura do suporte (carvão ativado) como os sítios metálicos que já haviam sido formados. Considerando uma solução de ácido clorídrico usado para conservar o complexo tetracloropaladato a um pH de 3,5 que pode ter causado um ataque ácido à estrutura do suporte, aos grupos funcionais superficiais e, principalmente aos clusters metálicos.

Como foi visto na tabela 6, os catalisadores HP1 e HP3 tiveram uma redução na quantidade dos metais que foram adicionados anteriormente (cobre e cobalto). O ataque à estrutura pode ser avaliado pela redução da área superficial das amostras HP1 e HP3; sendo que o catalisador HP3 não teve uma perda de área muito significativa, provavelmente em função da grande quantidade de metais na sua superfície, o que pode ser notado observando a tabela 6.

6.7.2. Efeito da Adição de Oxigênio

Todos os catalisadores foram testados na decomposição direta do óxido nitroso e também com a presença de alguns gases que simulam uma situação real de empregabilidade das amostras em estudo. A figura seguinte mostra os resultados de abatimento do N_2O em presença de excesso de oxigênio.

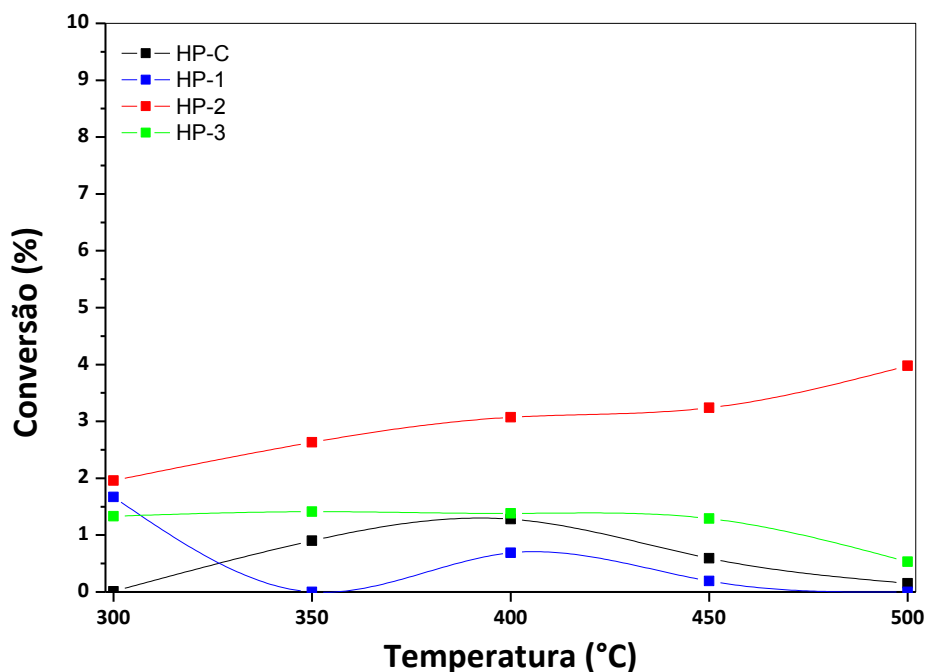


Figura 25 – Decomposição de óxido nitroso em presença de excesso de oxigênio ($[N_2O]=2000\text{ppm}$, $[O_2] = 8\%$, balanço de Hélio (He) e $GHSV=30.000\text{h}^{-1}$)

A figura 25 mostra que a decomposição de óxido nitroso em presença de excesso de oxigênio é muito baixa. Entretanto, a baixa taxa de conversão de óxido nitroso em presença de oxigênio já era prevista, isso por considerar que o suporte (carvão ativado) é bastante rico em elétrons, formando um complexo superficial com o oxigênio do N_2O que tem sua fraca ligação com o nitrogênio quebrada, liberando o nitrogênio gasoso e formando o complexo com o carvão até a chegada de uma nova molécula de óxido nitroso que reage com o complexo liberando mais nitrogênio e dióxido de carbono (CO_2); todavia em presença de oxigênio esse mecanismo é desarticulado, pois o excesso de O_2 inibe a quebra da molécula do N_2O já que a gaseificação do suporte fica facilitada pelo caráter oxidante do oxigênio.

De acordo com a figura 25 nota-se que a presença de oxigênio afeta negativamente o desempenho dos catalisadores, tornando-os quase inertes para a reação em foco.

Todas as amostras antes de serem testadas foram tratadas com gás inerte (He) por um período de 2 horas em fluxo de $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a uma temperatura de 300°C , como esse tratamento retirou-se a maioria dos grupos oxigenados existentes na superfície do carvão [98], minimizando dessa forma a interação entre os grupos superficiais e o óxido nítrico, o que afetaria a formação do complexo na superfície do carvão.

Tal comportamento já era previsto quando da observação dos resultados das análises termogravimétricas procedidas em atmosfera de oxigênio, na qual se verifica uma acentuada perda de massa (tabela 10), que foi atribuída a decomposição dos grupos superficiais, bem como da gaseificação do suporte, com a formação de monóxido e dióxido de carbono (CO e CO_2).

6.7.3. Efeito da Adição de Oxigênio e Vapor D'água

Com o objetivo de se testar os catalisadores na decomposição de óxido nítrico em condições ambientais, as amostras foram testadas em presença de excesso de oxigênio e vapor d'água, os resultados são mostrados na figura 26. Considerando os resultados da decomposição do óxido nítrico em presença de excesso de oxigênio e vapor d'água, mostrado na figura 26, já se esperava um comportamento semelhante, pois, tanto o oxigênio quanto a água tem características oxidantes. O que foi constatado após a realização dos testes, onde todos os catalisadores apresentaram taxas de conversão abaixo dos cinco pontos percentuais.

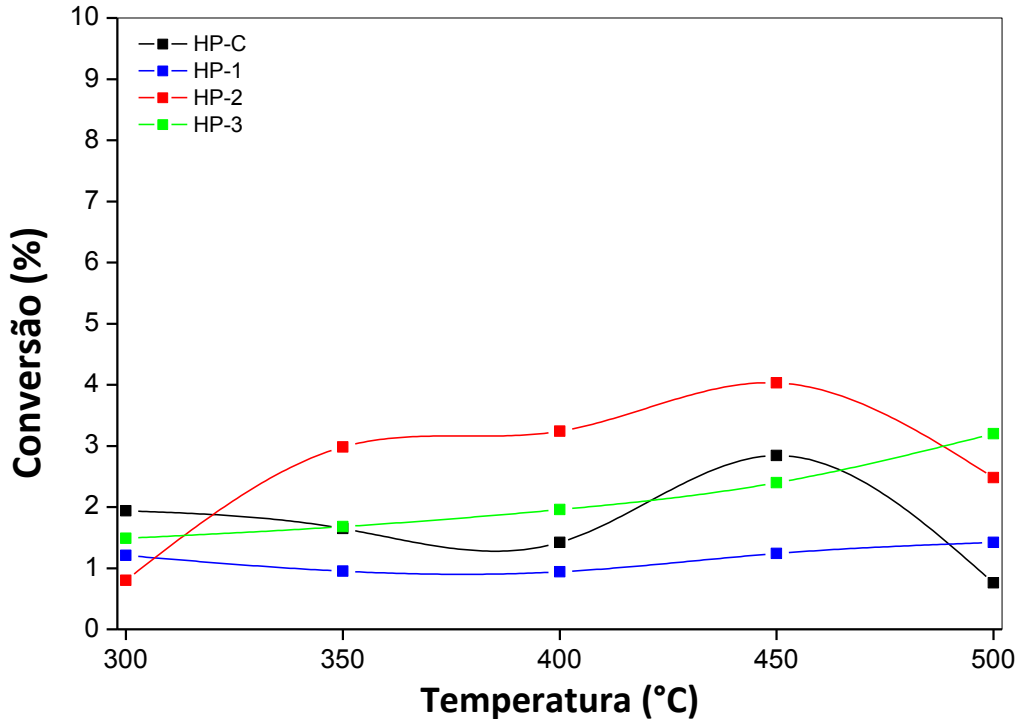


Figura 26 – Decomposição de óxido nitroso em presença de oxigênio e vapor d’água ($[N_2O]=2000ppm$, $[O_2] = 8\%$, $[H_2O] = 10\%$, balanço de Hélio (He) e $GHSV=30.000h^{-1}$).

Apesar de ser um rendimento indesejável, é possível notar que o catalisador HP-2 obteve um resultado significativo de conversão a temperaturas mais baixas que os demais, sendo que o seu desempenho um pouco melhor que os demais já tinha sido observado na reação em presença de excesso de oxigênio apenas, o que evidencia que a associação de cobre e cobalto apresenta melhores resultados que quando associados ao paládio, sendo que este metal não tem apresentado uma contribuição significativa na decomposição do óxido nitroso em nenhuma reação.

Os resultados da decomposição de óxido nitroso em presença de excesso de oxigênio e vapor d’água sugerem modificações no mecanismo, de modo que a presença de oxigênio e água leve a reação a uma gaseificação muito maior do suporte (carvão ativado), que é consumido para a formação de dióxido de carbono, o que se pode perceber nitidamente nos dados de análise térmica.

Para melhor avaliar a extensão da gaseificação do suporte (carvão ativado), fez-se medidas da produção de CO_2 em presença de oxigênio e oxigênio e vapor

d'água. As figuras 27 e 28 mostram a produção de gás carbônico para cada catalisador numa faixa de temperatura entre 300 e 500°C.

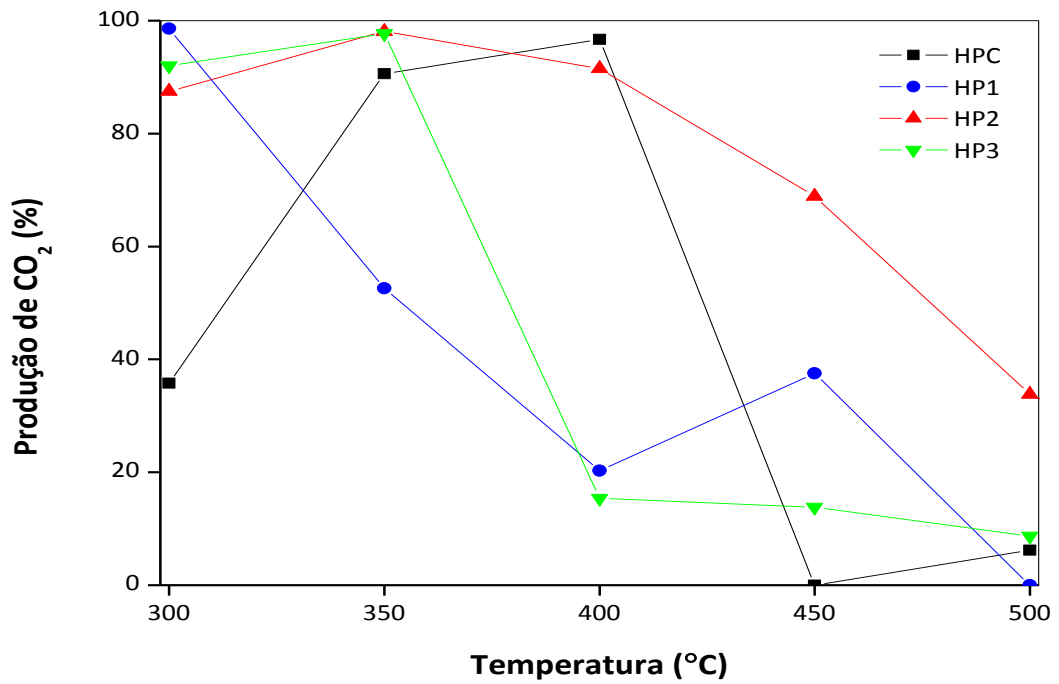


Figura 27 – Medidas de produção de CO₂ em presença de Oxigênio.

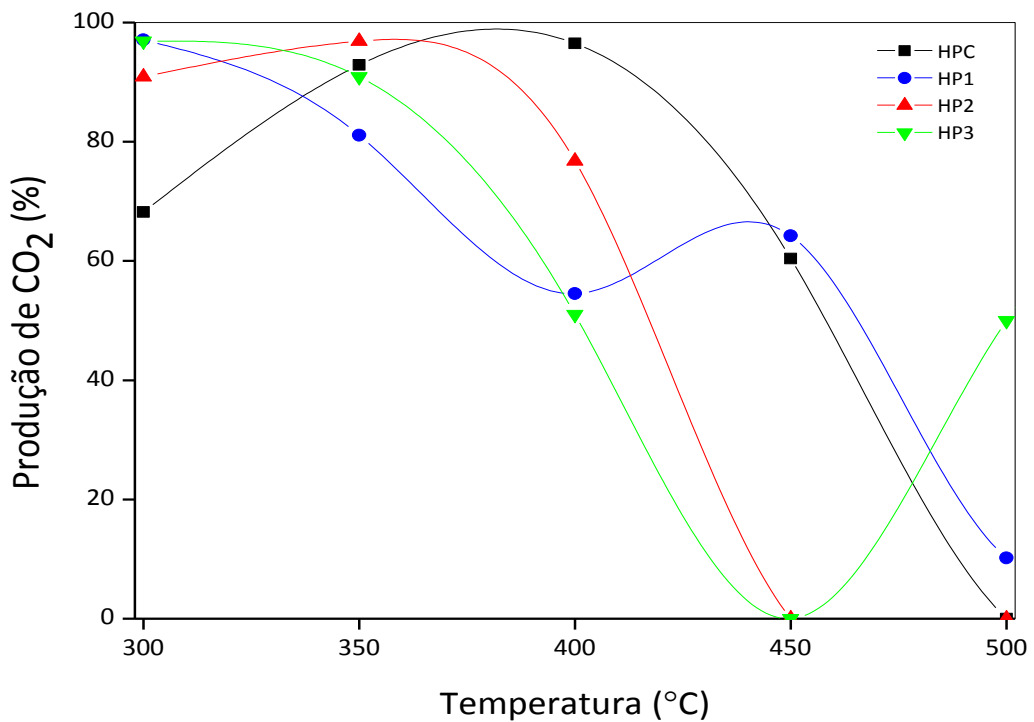


Figura 28 - Medida da produção de CO₂ em presença de Oxigênio e vapor d'água.

Os resultados para a produção de CO₂ para os catalisadores testados apresentaram resultados que comprovam o efeito altamente negativo da presença de oxigênio e vapor d'água na corrente gasosa reacional. Favorecendo um elevado consumo do suporte em temperaturas que situam-se na faixa de 300 a 400°C. De modo que o emprego destes materiais deve ser feito em fluxos de gases que não contenha oxigênio nem vapor d'água.

7. Conclusões

Os estudos de decomposição de óxido nitroso (N_2O) utilizando como catalisadores o cobalto, paládio e cobre, mostraram-se bastante promissores, sobretudo pelo fato do carvão ativo ser um material barato e com um elevado valor agregado.

Os resultados de conversão do N_2O não foram satisfatórios com as atmosferas com excesso de água e oxigênio, o que representa uma importante limitação ao uso do carvão ativado com características semelhantes ao material usado neste estudo.

Talvez um dos melhores resultados desse trabalho consistiu na retirada do agente redutor, metano ou propano, da mistura gasosa empregada. Tal fato proporciona um processo mais limpo e, sobretudo, mais barato. Isso só foi conseguido pela contribuição do carvão ativado, que fora empregado como suporte, mais que acabou se revelando um excelente agente de redução, em função de seus elétrons π desemparelhados na superfície.

A substituição de metais nobres, tais como o paládio e o rhódio, significam bastante em termos de economia, isso por considerar o elevado custo desses metais. Mesmo os metais nobres serem considerados muito eficientes para a reação em estudo, a substituição dos mesmos por metais alcalinos e alcalinos terrosos, trará contribuições altamente significativas.

As perspectivas para emprego futuro do carvão ativado são amplas, principalmente no que se refere ao uso de carvões produzidos a partir de matéria-prima regional, o que agrega alto valor sócio-econômico e ambiental muito significativo. Para tanto o controle da oxidação do carvão ativado nas condições de reação pode ser estabelecido utilizando os métodos termoanalíticos desenvolvidos.

8. Perspectivas e Sugestões

O carvão ativado já é utilizado há muito tempo como suporte para metais nobres para diversas reações catalíticas. Todavia, O maior emprego desse material seja na adsorção de impurezas de correntes gasosas e, em alguns casos, em reações de hidrodessulfurização (remoção de compostos sulfurados). O carvão ativado apresenta características bastante promissoras, que o credencia a ser utilizado até como catalisador. Entretanto, como suporte esse material apresenta muito bom desempenho, de modo que a substituição dos metais nobres por outros (alcalinos e alcalinos terrosos) podem baratear o custo final do material bem como ampliar as possibilidades de uso. Sua característica redutora favorece a sua utilização em inúmeras reações, onde os agentes redutores poderiam ser retirados, desde que, fosse empregado o carvão ativado como suporte.

Como sugestão para uma ampliação no emprego desse material, sugere-se a preparação de carvões ativados de matérias-primas regionais que apresente elevada densidade celulósica, tais como a casca do coco de piaçava, dendê, oricuri entre outros materiais. Sugere-se ainda, inovações no processo de ativação, principalmente com o emprego de dióxido de carbono em condições supercríticas. O que favoreceria a formação de estrutura porosa muito mais bem definida.

Finalmente, o estudo aqui relatado poderá ser ampliado de modo a incluir estudos da oxidação do carvão ativado sob condições isotérmicas, simulando assim as condições de uso como suporte catalítico. Este resultado permitirá que uma avaliação mais realista seja feita sobre o potencial de uso de carvões ativados como suporte para catalisadores de decomposição de óxido nitroso.

9. Bibliografia

- [1] Izrael, Yu. A., Fridman, Sh. D., Nakhutin, A. I., Artyomov, V. M. and Vasilenko, V. N., *Inventory of technogenic GHG emissions – Final Report*, Russian Federation Climate Change, Vol. I, Moscow, 1997.
- [2] Reilly, J.; Prinn, R.; Harnisch, J.; Fitzmaurice, J.; Jacoby, H.; Kicklighter, D.; Melillo, J.; Stone, P.; Sokolov A. and Wang, C. Multi-gas assessment of the Kyoto Protocol. *Nature* 91, 1999, pp. 549-555.
- [3] ARMOR, J. N. (Ed). *Environmental Catalysis*, ACS Symposium Series 552. Washington DC: American Chemical Society, 1994.
- [4] CONAMA. Resolução n.º 003 de 28 de junho de 1990. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>> Acesso em: 13/Abr/2006.
- [5] CONAMA. Resolução n.º 297 de 26 de fevereiro de 2002. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res29702.html>> Acesso em: 13/Abr/2006.
- [6] CONAMA. Resolução n.º 315 de 29 de outubro de 2002. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res31502.html>> Acesso em: 13/Abr/2006.
- [7] CONAMA. Resolução n.º 342 de 25 de setembro de 2003. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res03/res34203.xml>> Acesso em: 13/Abr/2006.
- [8] Brito, S. M. de O. *Catalisadores Cu-ZSM-5 Para o controle e o abatimento de emissões de óxidos de nitrogênio (NOx)*, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 1999.
- [9] Patrick, J. W., *et al*, Porosity in Carbons, Halsted Press, New York, 1995.
- [10] Toles, C. A., Marshall, W. E. and Johns, M. M., *Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds*, *Carbon*, 35(9): pp. 1407-1414, 1997
- [11] Bernardo, E. C., Egashira, R. and Kawasaki, J., *Decolorization of molasses wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse*. *Carbon*, 35(9): pp. 1217-1221, 1997

- [12] Ahmadpour, A. and Do, D. D., *The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation*, Carbon, 35(12): pp. 1723-1732, 1997.
- [13] Campos, P. R. F., *Ativação de carvão em reator de leito fluidizado*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Maringá, Paraná, Brasil, 1994.
- [14] Zhang, T., Walawender, W. P., Fan, L. T., Fan, M., Dugaard, D. and Brown, R. C., *Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation*, Chem Eng Journal, 105, pp. 53-59, 2004
- [15] Ihde, A. J. *The development of modern chemistry*. 1. ed. New York: Dover, 1984.
- [16] Stenqvist, O., Husum, B. and Dale, O., *Nitrous oxide: an ageing gentleman*, Acta Anaesthesiol. Scand. 45 (2001):135-137.
- [17] Disponível em: <<http://www.general-anaesthesia.com/images/laughinggas-poster.html>> Acesso em: 13/Abr/2006.
- [18] Shaw, A. D. S.; Morgan, M. Nitrous Oxide: time to stop laughing? *Anaesthesia*, 53, 1998, 213-215.
- [19] Alloway, B. J.; Ayres, D.C. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. 1. ed. London: Chapman & Hall, 1993.
- [20] Harrison, R. M. (Ed). *Understanding our environment: an introduction to environmental chemistry and pollution*. 2. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1994.
- [21] EPA – Environmental Protection Agency. Disponível em: <http://www.epa.gov/ghginfo/pdfs/r1_new/nitrousox.pdf> Acesso em: 12/ago/2003.
- [22] KAPTEIJN, F., RODRIGUEZ-MIRASOL, J. and MOULIJN, J. A., Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide, Applied Catalysis B: Environmental 9(1996)25-64
- [23] MASCARENHAS, A. J. S., Influência da presença de O₂, H₂O, NO, CO, CO₂, CH₄ e SO₂ sobre a atividade de catalisadores Cu-ZSM-5 na decomposição do óxido nitroso, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 1997.
- [24] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 1991. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 10 Jul 2003.
- [25] M. R. Sun Kou y H. Andrade. Química de los óxidos de nitrógeno en la atmósfera y efectos adversos, Proyecto V.7 CYTED, Cáp. 2. pp. 13, Santa Fe, Argentina, 2003.

- [26] Cambio Climatico y Biodiversidad – Documento Técnico V del IPCC, disponível no site: http://www.ipcc.ch/pub/tpbiodiv_s.pdf
- [27] SHREVE, R. Norris; BRINK, Joseph Jr. *Indústrias de Processos Químicos*. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980. 717 p.
- [28] IWAMOTO, M., YOKOO, S., SAKAI, K. and KAGAWA, S., Catalytic Decomposition of Nitric Oxide Over Copper(II)-exchanged Y-type Zeolites, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I* 77(1981)1629
- [29] ADELMAN, B. J., LEI, G. –D. and SACHTLER, W. M. H., Co-adsorption of Nitrogen Monoxide and Nitrogen Dioxide in Zeolitic de-NO_x Catalysts, *Catalysis Letters* 28 (1994)119.
- [30] RADTKE, F., KOEPEL, R. A. and BAIKER, A., Harmful By-products in Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Olefins Over Alumina, *Catalysis Letters* 28(1994)131.
- [31] BEUTEL, T., ADELMAN, B. J., LEI, G. –D. and SACHTLER, W. M. H., Potential Reaction Intermediates of NO_x Reduction with Propane over Cu/ZSM-5, *Catalysis Letters* 32(1995)83.
- [32] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts-Jr. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic press Ed. San Diego, 2000.
- [33] DANDEKAR, A. and VANNICE, M. A., Decomposition and reduction of N₂O over copper catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 22, 179-200, 1999.
- [34] Centi, G., Supported palladium catalysts in environmental catalytic technologies for gaseous emissions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173(2001) pp. 287-312.
- [35] CRUZ, R. S. da, Decomposição de Óxido Nitroso sobre Catalisadores Co-ZSM-5, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 1997.
- [36] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*. Cambridge: Butterworth-Heinemann, 1984.
- [37] Troglor, W. C., *Coordination Chemistry Reviews*, 187, 303-327, 1999
- [38] Ma, J.; Rodriguez, N. M.; Vannice, M. A.; Baker, R. T. K. Nitrous oxide decomposition and reduction over copper catalysts supported on various types of carbonaceous materials. *Top. Catal.* 10 (2000) 27-38.
- [39] Beatie, I. R. Nitrous oxide. In: *Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*. London: Longmans, 1967. v. 8. p. 189.

- [40] Winter, E. R. S. *Advances in Catalysis*. New York: Academic Press, 1958. v. 10.
- [41] ZHU, Z.H., FINNERTY, J., LU, G. Q. and YANG, R. T., Opposite roles of O₂ in NO- and N₂O-Carbon reactions: An Ab Initio Study, *J. Phys Chem. B* 2001, 105, 821-830.
- [42] Atkins, P.; Jones, L. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Trad. Ignez Caracelli. Porto Alegre: Bookman, 2001.
- [43] KESSLER, C. C., A Origem da Vida. Disponível em <<http://www.logic.com.br/prof.cynara/origemvida.htm>> Acesso em 16/Jul/2003.
- [44] SCI-FUN. Graphite crystals. Disponível em: <<http://www.scifun.ed.ac.uk/card/flakes.html>> Acesso em 19/Abr/2006.
- [45] Lee, J. D. *Química Inorgânica (não tão) Concisa*. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2003.
- [46] Buseck, P. R. Geological Fullerenes: Review and Analysis. *Earth and Planetary Science Letters* 203 (2002) p. 781-792.
- [47] Faust, S. D.; Aly, O. M. *Chemistry of water treatment*. Butterworths, London. 1983.
- [48] Moore, C. *Activated Carbon (its manufacture, properties and uses)*: Sutcliffe Speakman Carbons Limited, 1982.
- [49] Rodrigues-Reinoso, F., *apud in* Patrick, J. W., *et al*, Porosity in Carbons, Halsted Press, cap. 7, New York, 1995.
- [50] Cameron, D. S.; Cooper, S. J.; Dodgson, I. L.; Harrison, B.; Jenkins, J. W. Carbons as supports for precious metal catalysts. *Catalysis Today* (1990), 7(2), 113-37.
- [51] Laine, J.; Severino, F.; Labady, M.; Gallardo, J. J. *Catal*, 138, 145-149, 1992
- [52] Rodriguez-Reinoso, F., *Carbon*, 36, 159-175, 1998
- [53] ATWATER, J. E., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 71, 319-323, 2000
- [54] Gurrath, M.; Kuretzky, T.; Boehm, H. P.; Okhlopkova, L. B.; Lisitsyn, A. S.; Likholobov, V. A., *Carbon*, 38, 1241-1255, 2000
- [55] Yoshinaga, Y.; Akita, T.; Mikami, I.; Okuhara, T., *Journal of Catalysis*, 207, 37-45, 2002
- [56] Samant, P. V.; Rangel, C. M.; Romero, M. H.; Fernandes, J. B.; Figueiredo, J. L., *Journal of Power Sources*, 151, 79-84, 2005
- [57] Zazo, J. A.; Casas, J. A.; Mohedano, A. F.; Rodríguez, J. J., *Applied Catalysis B: Environmental*, 65, 261-268, 2006

- [58] Tuberville, W. and Yap, N., *Catalysis Today*, 116, 519-525, 2006
- [59] Severino, F.; Laine, J.; López-Agudo, A., *Journal of Catalysis*, 188, 244-246, 2000
- [60] Velásquez, J. de J. D.; Suárez, L. M. C.; Figueiredo, J. L., *Applied Catalysis A: General*, 311, 51-57, 2006.
- [61] ZHU, Z.H., FINNERTY, J., LU, G. Q. and YANG, R. T., Opposite roles of O₂ in NO- and N₂O-Carbon reactions: An Ab Initio Study, *J. Phys Chem. B* 2001, 105, 821-830.
- [62] Silva, I. F.; Ramos, A. M.; Valente, H.; Botelho do Rego, A. M.; Reis, M. J. *Carbon*, 36, 7-8, pp. 1159-1165, 1998
- [63] Carabineiro, S. A.; Fernandes, F. B.; Vital, J. S.; Ramos, A. M.; Silva, I. F. *Catalysis Today* (1999), 54(4), 559-567
- [64] Carabineiro, S. A.; McKee, D. W.; Silva, I. F. *Carbon* (2001), 39(3), 451-463.
- [65] GREGG, S.J. and SING, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd Ed., Academic Press, 1982
- [66] CIOLA, R.; *Fundamentos da Catálise Heterogênea*, 1^a Ed.; Editora da Universidade de São Paulo; 1981; São Paulo.
- [67] WEBB, P.A. and ORR, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA, 1997
- [68] MALET, P. and CABALERO, J., The Selection of Experimental Conditions in Temperature-Programmed Reduction Experiments, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I*: 84(1988)2369
- [69] Vyazovkin, S.; Lesnikovick, A. I., *Russ. J. Phys. Chem.*, 62, pp. 2949, 1988.
- [70] Vyazovkin, S., Goryachko, V., *Thermochimica Acta* , v. 194, pp. 221-230, 1992.
- [71] Vyazovkin, S. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64, 829-835, 2001.
- [72] Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 72, 681-686, 2003
- [73] Vyazovkin, S. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83, 45-51, 2006
- [74] Lua, A. C. and Yang, T., *Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, pp. 594-601, 2004
- [75] El-Shobaky, G. A., Ahmed, A. S., Fagal, G. A. and Mokhtar, M., *Solid-solid interaction in CuO-ZnO/Al₂O₃ system under varying conditions*, *Thermochimica Acta*, 319, pp. 67-74, 1998]

- [76] Zhang, Y., Xiong, H., Liew, K. and Li, J., Effect of magnésia on alumina-supported cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 237, pp. 172-181, 2005
- [77] Park, E. D., Choi, S. H. and Lee, J. S., *Active States of Pd and Cu in Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation*, *J. Phys. Chem. B*, 104, pp. 5586-5594, 2000.
- [78] Jin, Y., Kato, H., Korablova, I. R., Ioku, K. and Yamasaki, N., *Effect of O₂ on copper-water vapor interaction near critical point*, *J. Mater Sci*, 41, pp. 1571-1577, 2006
- [79] Othman M. R. and Sahadan, I. S., *On the characteristics and hydrogen adsorption properties of a Pd/ γ -Al₂O₃ prepared by sol-gel method*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 91, pp. 145-150, 2006
- [80] Ahn, B. S., Jeon, S. G., Lee, H., Park, K. Y. and Shul, Y. G., Hydrogenolysis of CFC-12 (CF₂Cl₂) over Pd/ γ -Al₂O₃ pretreated with HCFC-22 (CHF₂Cl), *Applied Catalysis A: General*, 193, pp. 87-93, 2000.
- [81] van de Sandt, E. J. A. X., Wiersma, A., Makkee, M., van Bekkum, H. and Moulijn, J. A., Palladium black as model catalyst in the hydrogenolysis of CCl₂F₂ (CFC-12) into CH₂F₂ (HFC-32), *Applied Catalysis A: General*, 155, pp. 59-73, 1997.
- [82] Simplício, L. M. T., Brandão, S. T., Sales, E. A., Lietti, L. and Bozon-Verduraz, F., *Methane combustion over PdO-alumina catalysts: The effect of palladium precursors*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 63, pp. 9-14, 2006
- [83] Corbella, B. M., de Diego, L., Garcia-Labiano, F., Adánez, J. and Palácios, J. M., *Characterization and performance in a multicycle test in a fixed-bed reactor of silica-supported copper oxide as oxygen carrier for chemical-looping combustion of methane*, *Energy & Fuels*, 20, pp. 148-154, 2006.
- [84] Kumar, R. V., Mastai, Y. and Gedanken, A., *Sonochemical synthesis and characterization of nanocrystalline paramelaconite in polyaniline matrix*, *Chem. Mater.*, 12, pp. 3892-3895, 2000
- [85] Xue, W., Zhang, J., Wang, Y., Zhao, Q. and Zhao, X., *Effect of promoter copper on the oxidative carbonylation of phenol over ultrafine embedded catalyst Pd-Cu-O/SiO₂*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 232, pp. 77-81, 2005
- [86] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., *Journal of the American Chemical Society*, 60, pp. 309-319, 1938

- [87] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), pp. 603-19, 1985.
- [88] S. Storck, H. Bretinger, W. F. Maier, *Appl. Cat. A: Gen.*, 174, 137, 1998.
- [89] B. P. Russel e M. D. LeVan, *Carbon.*, 32, 845, 1994.
- [90] Setoyama, N.; Suzuki, T.; Kaneko, K. *Carbon*, 36(10), pp. 1459-1467, 1998
- [91] Adaptado de conteúdo da WEB, disponível em: <<http://www.oviedo.es/personales/carbon/cactivo/impqcatex.htm>> acessado em 25/09/2006.
- [92] Adaptado de conteúdo da WEB, Disponível em: <http://www.oviedo.es/personales/carbon/curiosidades/carbon%20vegetal.htm>, acessado em 25/09/2006.
- [93] Hamdy et al (2005).
- [94] Haq, S.; Hodgson, A. *Surface Science*, 463, 1-10, 2000.
- [95] NAKAMOTO, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2^a ed, Wiley - Interscience, 1970, New York.
- [96] MALET, P. and CABALERO, J., The Selection of Experimental Conditions in Temperature-Programmed Reduction Experiments, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I*: 84(1988)2369
- [97] SANTOS, R. C., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador-BA, 2002.
- [98] FIGUEIREDO, J. L., PEREIRA, M. F. R., Freitas, M. M. A., and Órfão J. J. M., Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, 37, vol. 9, p. 1379-1389 (1999)
- [99] ZHU, Z., LU, G.Q., ZHUANG, Y. and SHEN, D. A Comparative Study of N₂O Conversion to N₂ over Co/AC and Cu/AC Catalysts, *Energy & Fuels*, Vol. 13, p. 763-772, nº. 4, 1999
- [100] Carabineiro, S. A.; Fernandes F. B.; Vital, J. S.; Ramos, A. M.; Silva, I. F., *Catalysis Today*, 54, pp. 559-567, 1999.
- [101] Hernández, M. A.; Velasco, J. A.; Rojas, F.; Lara, V. H.; Salgado, M. A.; Tamariz, V. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 19 (4) 183-190, 2003]

10. Anexos

Anexo I – Classificação de Isotermas e *Loops* de Histerese.

O fenômeno de histerese que aparece da faixa de adsorção em multicamadas e usualmente, é associada à condensação capilar em mesoporos. Seu modelo clássico está baseado na consideração de alguma forma bem específica de poro, por exemplo, a cilíndrica. No ramo da adsorção da isoterma, ocorre a formação de monocamada sobre a parede do poro em baixas pressões; o aumento da pressão causa a adsorção em multicamadas e eventualmente a condensação do adsorbato. Durante a dessorção, a geometria da interface é assumida ser diferente daquela da adsorção porque a pressão p durante a evaporação do menisco, dada pela equação de Kelvin, é diferente da pressão de saturação de vapor, p_{sat} . A classificação da IUPAC para as isotermas de adsorção engloba também, quatro tipos de histerese, designados como H1, H2, H3 e H4. Estes tipos podem ser vistos na figura 15. Embora o efeito de vários fatores sobre a histerese ainda não seja compreendido, a forma da mesma pode ser associada às características texturais do material.

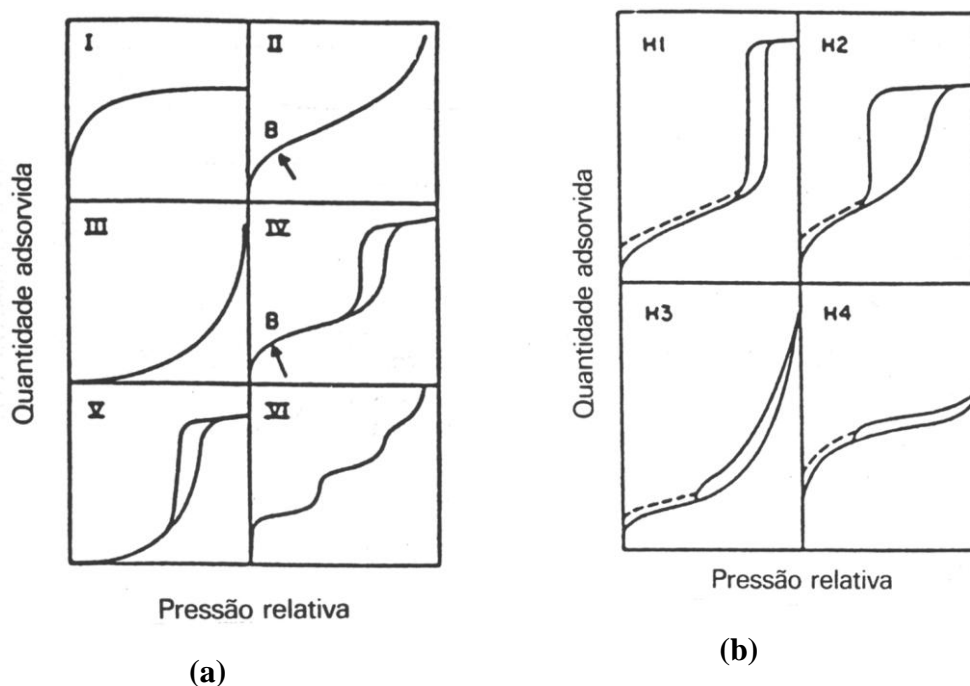


Figura 29. Os principais tipos de isotermas (a) e histerese (b).

Anexo II – Classificação dos poros

Tabela 10. Classificação dos poros segundo seu diâmetro

Classificação	Diâmetro de poros (ϕ)	
	Angstrom (Å)	Nanômetro (nm)
Microporos	< 20	< 2
Mesoporos	$20 < \phi < 500$	$2 < \phi < 50$
Macroporos	$\phi > 500$	$\phi > 50$

Entretanto, os microporos ainda apresenta dois sub-grupos distintos designados como supermicroporos ($0.7 < \phi < 2$ nm) e os ultramicroporos ($\phi < 0.7$ nm)(9,65,67) Esta classificação se fundamenta em análises de tamanhos de poros, obtidas através da adsorção de nitrogênio (N_2) em sua temperatura normal de ebulição (77K) e experimentos estatísticos com estudos das camadas de N_2 adsorvido nas paredes dos poros[101].

11. Apêndices

Apêndice I - Dados de correlação entre as energias de ativação e área específica para os materiais estudados.

- Regressão linear para os valores de energia de ativação em função da área específica (BET) para os materiais estudados.

[1/12/2006 08:52 "/SBET" (2454070)] Linear Regression for BET_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error	
A	88,57336	10,45851	
B	-0,08591	0,01606	
R	SD	N	P
-0,96679	3,12244	4	0,03321

- Regressão linear para os valores de energia de ativação em função da área específica (Langmuir) para os materiais estudados.

[1/12/2006 08:52 "/SLang" (2454070)] Linear Regression for Data2_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error	
A	89,76501	10,35612	
B	-0,06526	0,01183	
R	SD	N	P
-0,96868	3,03387	4	0,03132

Apêndice II – Influência das taxas de aquecimento (β) na gaseificação do suporte (carvão).

Os gráficos seguintes apresentam a influência dos diferentes graus de gaseificação para cada material estudado, em função das diferentes taxas de aquecimento usadas para os estudos dos parâmetros cinéticos que, forneceram as energias de ativação para a faixa de temperatura estudada.

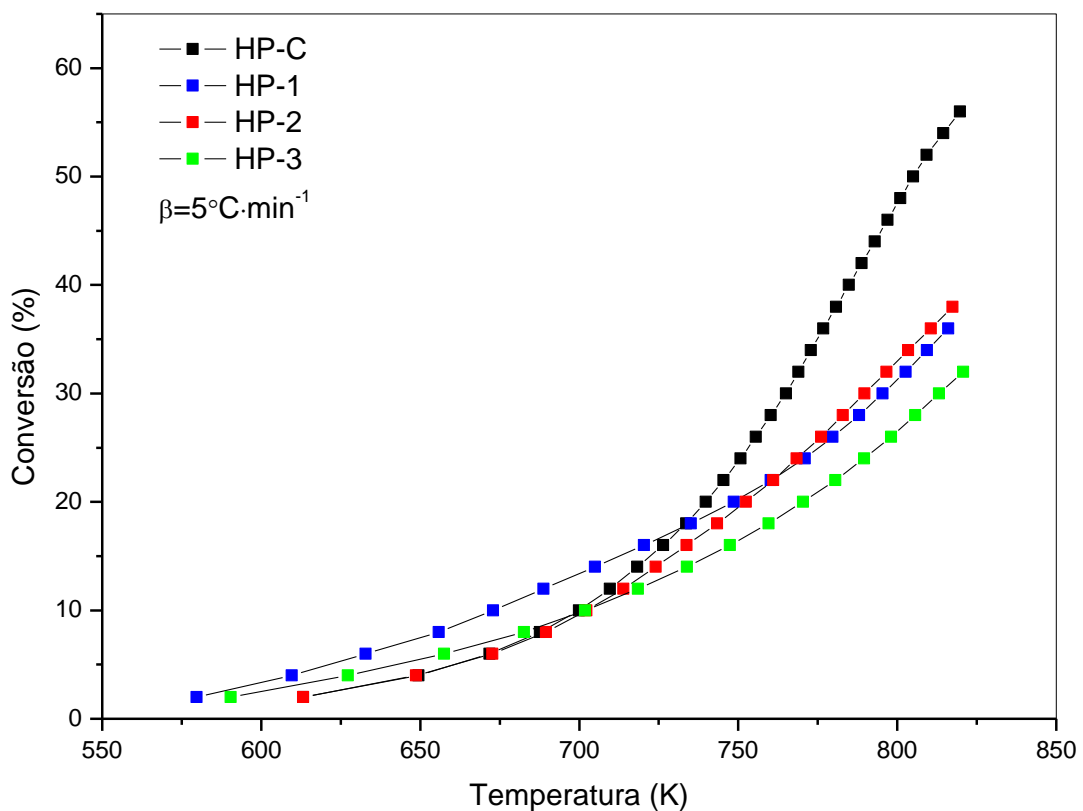


Figura 30. Grau de gaseificação do suporte para a taxa de aquecimento (β) de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

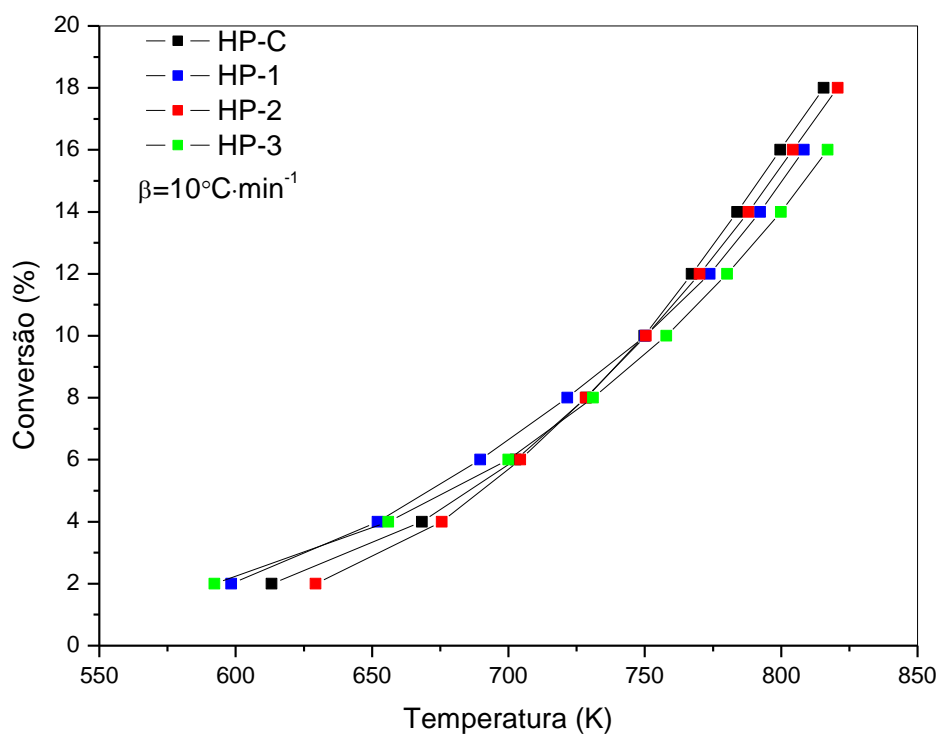


Figura 31. Grau de gaseificação do suporte para a taxa de aquecimento (β) de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

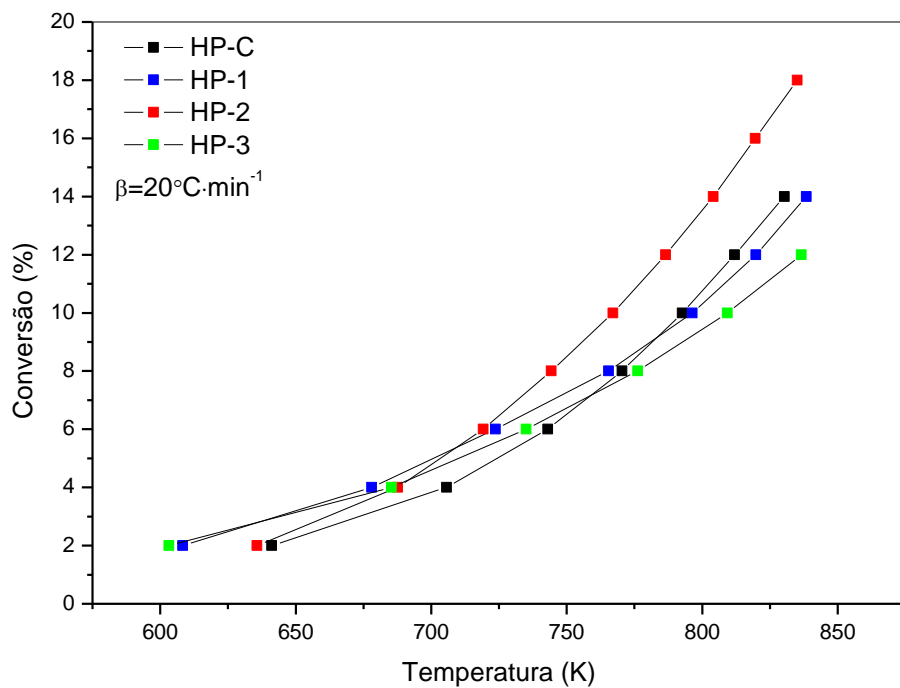


Figura 32. Grau de gaseificação do suporte para a taxa de aquecimento (β) de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.