



Carvão ativado de casca de laranja aplicado como suporte catalítico para vanádio

André Luiz Lourenço Magalhães

Projeto de Final de Curso

Orientadores

**Prof^ª. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.
Fabiana Magalhães Teixeira Mendes, D.Sc.**


Janeiro de 2018

Carvão ativado de casca de laranja aplicado como suporte catalítico para vanádio

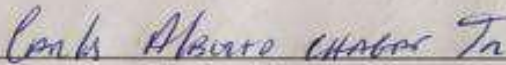
André Luiz Lourenço Magalhães

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

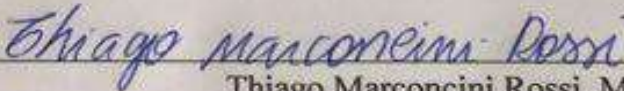
Aprovado por:



Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, DSc.

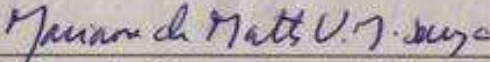


Carlos Alberto Chagas Junior, DSc.

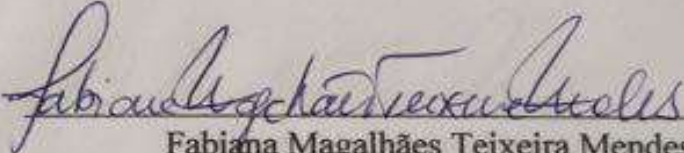


Thiago Marconcini Rossi, MSc.

Orientado por:



Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, DSc.



Fabiana Magalhães Teixeira Mendes, Dsc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Janeiro de 2018

Ficha catalográfica

Magalhães, André Luiz Lourenço.

Carvão ativado de casca de laranja aplicado como suporte catalítico para vanádio / André Luiz Lourenço Magalhães

Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

xii, 44 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

Orientadores: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza e Fabiana Magalhães Teixeira Mendes.

1. Carvão Ativado. 2. Propano. 3. Oxidação desidrogenativa. 4. Casca de laranja. 5. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 6. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza. 7. Fabiana Magalhães Teixeira Mendes. I. Oxidação de propano por vanádio suportado em carvão ativado de casca de laranja

Dedico este trabalho a meu avô, Adelário de Araújo Magalhães.

★ 1932

✝ 2017

“Maybe life is like a ride on a freeway...”

HOLLAND, B.K.; KRIESEL, G.; WASSERMAN, K.; PARADA, P.

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha mãe por todo esforço e dedicação para garantir que tanto eu quanto minha irmã tivéssemos condições para alcançar um futuro melhor e com sucesso. Tenho certeza que, se não fosse por ela, não estaria onde estou hoje. Gostaria também de agradecer a meu pai por todo seu esforço para suprir todas nossas necessidades até então. Apesar de todos os percalços, tenho certeza que nunca nos faltou e sempre deu seu máximo para tal. Muito obrigado aos dois!

Gostaria de agradecer à pessoa que, sem sombra de dúvida, foi a mais importante em toda essa minha caminhada na Escola de Química. Conheci no primeiro período, no ponto de ônibus do 485 e, ela não acredita nisso, mas desde aquela primeira semana de aula eu sentia que haveria algo diferente naqueles olhos verdes que tanto me chamavam a atenção. Viramos amigos, depois ficantes e no segundo período namorados. Foram muitas brigas, discussões, horas de estudo juntos, matérias e aulas. Mas também encontramos um no outro uma maneira de conseguir encarar tudo isso de uma maneira melhor. Era muito amor, carinho e cumplicidade. Desde então, 4 anos e 4 meses se passaram, e aqui estamos, praticamente formados, juntos, nos amando, e com a certeza de que muita coisa ainda está por vir no futuro. Muito obrigado, Carol Ayeska. Por tudo que você é pra mim, tudo que você representou na minha vida, você é a melhor coisa que já me aconteceu. Eu te amo!

Gostaria de agradecer, também, à família Silverio Gagliano, a família da minha namorada. Cynthia, Wagner, Kathe, Rafael, e todos os outros. Vocês se tornaram minha segunda família, contribuíram de forma fundamental para que eu pudesse concluir esta etapa da minha vida. E, principalmente, trouxeram ao mundo a pessoa mais maravilhosa que existe! Muito obrigado!

Agradeço também a todos amigos e colegas da Escola de Química e do Colégio Pedro II que sempre estiveram próximos a mim e solícitos em tudo que eu precisava.

Gostaria de agradecer também a todos aqueles que compartilharam comigo o 1 ano e 3 meses que passei no INT. Fabiana, Virgílio e Paulo, muito obrigado pelo conhecimento compartilhado e por todos os momentos que passamos juntos. Vocês foram fundamentais para construção do meu conhecimento e para a conclusão deste trabalho. Por fim, gostaria de agradecer à Escola de Química, UFRJ e todos profissionais que lá estão por toda estrutura e know-how que eu pude aproveitar ao longo da minha graduação. Muito obrigado a todos vocês!

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE LARANJA APLICADO COMO SUPORTE CATALÍTICO PARA VANÁDIO

André Luiz Lourenço Magalhães

Janeiro, 2018

Orientadores: Prof^a. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Fabiana Magalhães Teixeira Mendes, D.Sc.

Um carvão ativado de elevada área superficial foi obtido a partir da casca de laranja através da ativação química com ácido fosfórico. Este material foi utilizado como suporte catalítico para impregnação de vanádio e o catalisador foi avaliado na reação de oxidação desidrogenativa de propano, tendo como produto de interesse o propeno. As amostras foram caracterizadas por adsorção-dessorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura, acoplada com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS), titulação de Bohem, dessorção de amônia em temperatura programada (TPD-NH₃), análise termogravimétrica (TGA) e difração de raios X (DRX). A discussão foi conduzida em termos das propriedades texturais, grupos funcionais de superfície e a interação entre metal e suporte. Os resultados obtidos foram, então, comparados com as mais recentes publicações na área. Com isso, foi possível perceber que a adição do vanádio ao carvão ativado faz com que ocorra uma desestabilização na estrutura do suporte, fazendo com que este colapse. O catalisador foi capaz de converter 30% do propano por um período de aproximadamente 2 horas e meia, produzindo propeno com cerca de 20 a 30 % de seletividade, no entanto, ainda produziu uma elevada quantidade de COx.

ÍNDICE

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
II.1- Carvão ativado	4
II.1.1 - Histórico	4
II.1.2 – Matérias-primas.....	4
II.1.3 – Preparo	5
II.1.4 – Propriedades	6
II.2 - Catálise.....	10
II.2.1 – Oxidação de propano.....	10
II.2.2 – Carvão ativado como suporte catalítico para reação de propano.....	11
CAPÍTULO III – OBJETIVOS	16
III.1 – Objetivo Central	16
III.2 – Objetivos Específicos	16
CAPÍTULO IV – EXPERIMENTAL	17
IV.1 – Síntese do carvão ativado	17
IV.2 – Síntese do catalisador.....	18
IV.3 Caracterização do carvão ativado e do catalisador	18
IV.3.1 – Adsorção–Dessorção de N₂	18
IV.3.2 – Análise termogravimétrica	19
IV.3.3 – Titulação de Bohem.....	19
IV.3.4 – Difração de raios X.....	19
IV.3.5 – Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva	19
IV.3.6 – TPD-NH₃	20
IV.4 – Reação de oxidação de propano.....	20
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
V.1 – Adsorção-dessorção de N₂.....	22
V.2 – Análise termogravimétrica	26

V.3 – Titulação de Bohem	27
V.4 – TPD-NH₃.....	28
V.5 – Microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva (MEV-EDS)	29
V.5.1 – OAC G.....	29
V.5.2 – OAC G 3V.....	32
V.6 – Reação de oxidação do propano	37
V.7 – Difração de raios X	39
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Poros no carvão ativado.	7
Figura 2	Grupos funcionais de superfície do carvão ativado.	9
Figura 3	Casca de laranja moída manualmente.	17
Figura 4	Catalisador e SiC antes da homogeneização.	21
Figura 5	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ do OAC G, do OAC P, do OAC G 3V e do OAC P 3V.	23
Figura 6	Distribuição de tamanho de poros do OAC G, do OAC P, do OAC G 3V e do OAC P 3V.	25
Figura 7	Distribuição de tamanho poros do carvão ativado de palha de cana de açúcar (MENDES <i>et al.</i> , 2015).	25
Figura 8	Análise termogravimétrica do OAC G.	26
Figura 9	Dessorção de NH ₃ à temperatura programada no OAC G.	28
Figura 10	Microscopia eletrônica de varredura do OAC G com ampliação de 200x.	29
Figura 11	Microscopia eletrônica de varredura do OAC G com ampliação de 1000x.	30
Figura 12	Microscopia eletrônica de varredura do OAC G com ampliação de 1000x.	30
Figura 13	Microscopia eletrônica de varredura do OAC G com ampliação de 800x.	31
Figura 14	Mapa de distribuição espacial dos elementos do OAC G.	32
Figura 15	Microscopia eletrônica de varredura do OAC G 3V com ampliação de 40x.	33
Figura 16	Microscopia eletrônica de varredura do OAC G 3V com ampliação de 1000x.	33

Figura 17	Microscopia eletrônica de varredura do OAC G 3V com ampliação de 1000x.	34
Figura 18	Microscopia eletrônica de varredura da mesma região apresentada na Fig. 16 (OAC G 3V) com ampliação de 3000x.	34
Figura 19	Microscopia eletrônica de varredura do OAC G 3V com ampliação de 1000x.	35
Figura 20	Mapa de distribuição espacial dos elementos do OAC G 3V.	36
Figura 21	Conversão de propano e consumo de oxigênio no teste catalítico a 380 °C.	38
Figura 22	Difratogramas do OAC G 3V e do OAC G 3V PR.	39

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades dos carvões ativados e catalisadores obtidos na literatura.	13
Tabela 2	Propriedades texturais obtidas na análise adsorção-dessorção de N ₂ .	24
Tabela 3	Grupos superficiais determinados por titulação de Bohem.	27
Tabela 4	Teor dos elementos no OAC G obtido por EDS.	31
Tabela 5	Teor dos elementos no OAC G 3V obtido por EDS.	35

NOMENCLATURA

Símbolo	Descrição
OAC G	Orange skin Activated Carbon – Carvão ativado de casca de laranja com granulometria entre 120 e 60 mesh.
OAC P	Orange skin Activated Carbon – Carvão ativado de casca de laranja com granulometria menor que 120 mesh.
OAC G 3V	Catalisador de 3% p/p de vanádio suportado em carvão ativado de casca de laranja com granulometria entre 120 e 60 mesh.
OAC P 3V	Catalisador de 3% p/p de vanádio suportado em carvão ativado de casca de laranja com granulometria menor que 120 mesh.
OAC G 3V PR	Catalisador de 3% p/p de vanádio suportado em carvão ativado de casca de laranja com granulometria entre 120 e 60 mesh, após a reação.
VPO	Óxido de vanádio fosforoso.
S_{BET}	Área superficial do material, calculada pela aplicação do método BET ao resultado da análise de fisissorção de N ₂ .
S_{meso}	Área superficial de mesoporos do material, calculada pela aplicação do método t-plot ao resultado da análise de fisissorção de N ₂ .
S_{micro}	Área superficial de microporos do material, calculada pela aplicação do método t-plot ao resultado da análise de fisissorção de N ₂ .
V_{micro}	Volume de microporos do material, calculada pela aplicação do método t-plot ao resultado da análise de fisissorção de N ₂ .
V_p	Volume total de poros do material, calculada pela aplicação do método BJH ao resultado da análise de fisissorção de N ₂ .
D_p	Diâmetro médio de poros do material, calculada pela aplicação do método BJH ao resultado da análise de fisissorção de N ₂ .

Capítulo I – Introdução

Desde os primórdios da colonização do Brasil, sua economia voltou-se para o cultivo da terra. Em pouco tempo tornou-se um refúgio para grandes latifúndios produtores de cana-de-açúcar e, posteriormente, café. Favorecido pela localização geográfica, a qual proporciona temperatura e clima satisfatórios, o território brasileiro está, atualmente, entre os principais fornecedores de materiais agrícolas do mundo. Neste sentido, a utilização de matéria-prima lignocelulósica derivada de resíduos da produção agrícola para gerar produtos de maior valor agregado é um possível destino a materiais que seriam apenas tratados como rejeitos.

Dentre os cultivos que mais se destacam no Brasil atualmente está a citricultura, mais especificamente a produção de laranja. O Brasil é, atualmente, o maior produtor de suco de laranja para exportação em todo o mundo. Segundo a Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos (CITRUS BR, 2017), a produção de suco de laranja deve atingir 1,2 milhão de toneladas no período entre julho de 2017 e junho 2018, cerca de 72% de aumento em relação ao período anterior. Neste sentido, o Brasil apresenta um grande potencial para o reaproveitamento de resíduos gerados na produção do suco.

Vale ressaltar que as produtoras possuem como padrão operacional a produção do suco em unidades industriais no Brasil e o posterior transporte na forma líquida ou congelada em tanques refrigerados em navios. Esse *modus operandi* apresenta diversas vantagens, como um maior controle de qualidade do produto, maior controle de temperatura e outras variáveis que podem afetar as características organolépticas do produto final, menor volume a ser transportado, entre outros. Com isso, a maior parte do rejeito permanece em território nacional e pode ser reutilizado.

Este resíduo, como a casca e o bagaço da laranja, já é destinado a diversas aplicações, como a obtenção de óleos, essências e polpas. GUERRERO-PEREZ *et al.* (2012) utilizaram pela primeira vez casca de laranja como matéria-prima lignocelulósica para produzir carvão ativado com o objetivo de utilizá-lo como suporte catalítico. O carvão ativado é um material carbonáceo, de elevada área superficial e com propriedades adsorptivas únicas, encontrando aplicações em diversos segmentos ambientais, industriais, e, em outros setores, sendo utilizado em filtros, processos industriais de *purificação* de gases e líquidos, e também, na catálise.

Outros estudos inovadores, nos anos seguintes, deram continuidade ao pioneirismo proposto por GUERRERO-PEREZ *et al.* (2012), buscando compreender diversas propriedades deste material que explicavam os resultados obtidos. Do ponto de vista do carvão ativado, o estudo deste justifica-se através de suas expectativas futuras. A indústria e o mercado do carvão ativado estão bem estabelecidos (SCHEFFER, 2015), no entanto estudos de seu mercado global revelam uma demanda crescente por este produto, podendo exceder 3 bilhões de dólares em 2020 (THE FREEDONIA GROUP, 2016).

Diversos materiais considerados rejeitos surgem como possíveis precursores do carvão ativado. No Brasil, destaca-se principalmente a cana de açúcar, a qual apresenta grande quantidade de palha e bagaço gerados na produção de etanol. Estes resíduos já são aplicados, por exemplo, na produção de etanol de segunda geração, no entanto, sua maior parte é queimada para geração de energia. Estudos recentes sintetizaram carvões ativados a partir da palha da cana de açúcar e os utilizaram como suporte catalítico para a reação de oxidação desidrogenativa de propano. Esta reação é o elo de ligação destes trabalhos com o trabalho original de GUERRERO-PEREZ *et al.* (2012).

O principal produto de interesse obtido através da oxidação desidrogenativa de propano (ODH) é o propeno. O propeno é uma olefina extremamente importante na indústria petroquímica, cujas principais aplicações são a obtenção de polipropileno, acrilonitrila, óxido de propeno, oxi-álcoois, cumeno, isopropanol e ácido acrílico. A maior parte do propeno, atualmente, é obtida em plantas que utilizam GLP, nafta e gasóleo como matéria prima. O craqueamento da nafta e do gasóleo geram 500-600 toneladas de propeno para cada 1000 toneladas de eteno (ANTUNES, 2007).

A desidrogenação oxidativa do propano surge como uma alternativa ao processo tradicional. Nesta reação, o propano é desidrogenado por um catalisador em temperaturas entre 500 e 675 °C (ANTUNES, 2007). Com isso, a obtenção de catalisadores capazes de realizar a mesma operação em temperaturas menores apresenta grande interesse do mercado atual, visto que até 2025 espera-se um *gap* entre a produção de propeno e sua demanda global, com uma expectativa de demanda de 140 milhões de toneladas (MITSUBISHI, 2017).

A obtenção de propileno a partir de uma matéria-prima mais barata e abundante, como o propano, é uma importante alternativa estratégica a ser considerada. E, para tal, espécies de óxidos de vanádio altamente dispersos são considerados uma importante classe de catalisadores

para a reação de obtenção de propeno a partir de propano (FERREIRA NETO *et al.*, 2017). Além disso, neste caso, a interação entre o suporte e o metal possui grande relevância.

Seguindo os passos das principais e mais recentes publicações na área, este trabalho tem como proposta preparar um carvão ativado a partir da casca de laranja e aplicá-lo como suporte para deposição de óxidos de vanádio e, em seguida, avaliar a viabilidade deste catalisador na obtenção de propeno pela oxidação desidrogenativa do propano. Discutindo questões como propriedades texturais e acidez superficial, busca-se compreender a formação dos produtos obtidos e as características do suporte e do catalisador.

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

II.1- Carvão ativado

II.1.1 - Histórico

O carvão ativado é um material carbonáceo de alta porosidade e elevada área superficial (BANSAL *et al.*, 2005). Devido as suas propriedades como adsorvente, encontra aplicação em várias áreas, como a ambiental e a industrial, sendo utilizado para a remoção, recuperação, separação e modificação de várias espécies em fase líquida e gasosa (OTHMER *et al.*, 2003). O começo de sua utilização data de 8000 a.C. na produção de metal, sendo a mais antiga forma de carvão feita pelo homem (JÄGER *et al.*, 2010). Nos séculos seguintes, o uso principal do carvão ativado passou a ser a purificação de água. A percepção empírica de que pessoas que bebiam água tratada com este material sofriam menos de doenças impulsionou esta aplicação (OTHMER *et al.*, 2003).

No entanto, apenas no começo do século XVIII as propriedades adsorptivas do carvão foram reconhecidas de forma mais clara, e este passou a ser usado em tratamento de gases e descoloração de soluções de ácido tartárico (DABROWSKI, 2001). A utilização dos carvões na descoloração de xaropes de açúcar pavimentou o caminho para o desenvolvimento do carvão vegetal de madeira (OTHMER *et al.*, 2003). O primeiro exemplo da produção de carvão ativado através do processo químico e térmico ocorreu em 1822, quando Bussy aqueceu sangue com hidróxido de potássio e observou suas propriedades adsorventes (STEVENSON *et al.*, 1972; UNIVERSITY OF KENTUCKY, 2017). A partir do século XX, o carvão ativado passou a ser produzido em escala industrial, e, com a 1ª Guerra Mundial, sua produção foi ainda mais impulsionada, com aplicação de diversas matérias-primas. Como resultado desse desenvolvimento, o carvão ativado passou a ser utilizado no tratamento de água e de águas residuais, recuperação de solventes, purificação do ar e processos industriais (OTHMER *et al.*, 2003).

II.1.2 – Matérias-primas

A princípio, teoricamente, qualquer material orgânico rico em carbono pode ser convertido em carvão ativado, no entanto, algumas características devem ser observadas na seleção da matéria-prima, a fim de que seu uso seja viável tecnicamente e comercialmente (MARSH *et al.*, 2006). Atualmente, várias matérias primas básicas são aplicadas na produção

de carvão ativado, no entanto, grandes esforços estão sendo feitos na exploração de materiais que são considerados rejeitos, mas que ainda possuem grande possibilidade de revalorização (GUERRERO-PÉREZ *et al.*, 2011; MENDES *et al.*, 2015; FERREIRA NETO *et al.*, 2017).

Atualmente, a literatura contém muitos exemplos da utilização de diversas matérias-primas, no entanto apenas algumas delas proporcionam carvões ativados comercialmente atraentes (MARSH *et al.*, 2006). Para ser comercialmente viável, a matéria-prima deve ser barata, de grande disponibilidade, possuir baixa degradação quando armazenada, possuir baixo teor de matéria inorgânica, ser de fácil ativação, além de possuir propriedades bem definidas e reproduzíveis, evitando que as características do produto final variem. Essas condições restringem o leque de materiais capazes de serem utilizados na produção de carvão ativado (OTHMER *et al.*, 2003).

II.1.3 – Preparo

As propriedades finais do carvão ativado podem variar de acordo com a matéria-prima utilizada, mas também com as condições nas quais sua produção é realizada (OTHMER *et al.*, 2003). Esta produção envolve, basicamente, duas etapas distintas: a carbonização e a ativação (BÜCHEL *et al.*, 2000).

A carbonização é definida como o tratamento térmico ou decomposição pirolítica de um material precursor heterogêneo (ex.: madeira) na ausência de oxigênio em temperaturas menores que 1000 °C, usualmente na faixa 400-600 °C (BANSAL *et al.*, 2005). Durante a carbonização, impurezas como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre são removidas, pois se volatilizam, e o carbono torna-se o componente predominante no material (OTHMER *et al.*, 2003). Os átomos de carbono residuais se arranjam em lâminas planas aromáticas que são interligadas de maneira aleatória (BANSAL *et al.*, 2005; MENENDEZ-DIAZ *et al.*, 2006). Os interstícios dessas lâminas aromáticas irregulares dão origem à porosidade, da qual muitas propriedades do carvão ativado dependem (MARSH *et al.*, 2006).

Após a carbonização, o carvão obtido ainda não possui uma estrutura de poros completamente desenvolvida (OTHMER *et al.*, 2003). Um tratamento oxidativo chamado de ativação é empregado a fim de melhorar essa estrutura e torná-lo apto a diversas aplicações (BANSAL *et al.*, 2005; MARSH *et al.*, 2006). Esse processo está baseado na modificação da estrutura do carvão através da oxidação do material carbonizado, o que leva à formação de uma

estrutura altamente porosa. Além disso, a ativação gera uma extensa área superficial, aumentando a capacidade adsorptiva do carvão (OTHMER *et al.*, 2003).

Os carvões ativados podem ser divididos em dois tipos de acordo com o processo de ativação empregado, os carvões ativados termicamente e os carvões ativados quimicamente. Enquanto o primeiro é produzido em duas etapas, o segundo é produzido em apenas uma. A primeira etapa da produção do carvão ativado termicamente é uma carbonização, na qual a matéria prima contendo um teor de carbono relativamente alto é pirolisada em temperaturas na faixa de 600 a 900 °C, na ausência de oxigênio e na presença de gases inertes. A segunda etapa é chamada de ativação térmica, na qual a matéria prima é exposta a uma atmosfera oxidante composta por vapor d'água, ar, gás carbônico ou todos misturados em uma ampla faixa de temperatura entre 500 e 1000 °C. A reação do carbono com vapor e CO₂ é endotérmica, e são responsáveis pelo desenvolvimento de uma estrutura altamente porosa (BÜCHEL *et al.*, 2000). Enquanto que a reação com O₂ é exotérmica, e tem como função garantir que a temperatura permaneça acima de 800 °C (OTHMER *et al.*, 2003).

Diferentemente do carvão ativado termicamente, na produção do carvão ativado quimicamente os processos de carbonização e ativação ocorrem simultaneamente. Além disso, tem, como vantagem sobre a ativação térmica, a possibilidade de ser realizado em temperaturas menores e com tempo de ativação mais curto (OTHMER *et al.*, 2003). A ativação química geralmente é empregada em matérias-primas que contenham celulose em sua composição. Inicialmente, o material é impregnado com químicos fortemente desidratantes e oxidantes, como ácido fosfórico e cloreto de zinco. Em seguida, o material é aquecido até uma temperatura entre 400 e 800 °C para que a celulose seja degradada (BÜCHEL *et al.*, 2000; SONTHEIMER *et al.*, 1988; DONAU CARBON, 2013; SCHOBERT, 2013). O carvão ativado é, então, obtido após repetidas lavagens da mistura resultante. Um dos objetivos desta etapa é remover o agente químico em excesso utilizado na ativação.

II.1.4 – Propriedades

A principal propriedade do carvão ativado é sua estrutura porosa, a qual confere uma alta área superficial interna a este material (HARRIS, 2005). Os poros que compõem o carvão ativado possuem diferentes tamanhos e formatos (Figura 1). Durante a produção, primeiro são formados os macroporos ($D_p > 50$ nm) pela oxidação dos grupos das bordas na superfície externa da matéria-prima. Em seguida, são formados os mesoporos ($2\text{nm} < D_p < 50$ nm), os quais são

canais secundários nas paredes da estrutura dos macroporos. E, por fim, ocorre a formação dos microporos ($D_p < 2 \text{ nm}$) (CAMERON CARBON, 2013).



Figura 1 - Poros no carvão ativado (OTHMER *et al.*, 2003).

A alta porosidade faz com que o carvão ativado possua uma grande área superficial por unidade de massa. Além disso, deve-se considerar a existência de dois tipos de superfície, a superfície interna e a superfície externa. A primeira pode alcançar milhares de metros quadrados por grama e constitui em torno de 95% da área superficial total do carvão ativado (BANSAL *et al.*, 2005). Nesse sentido, a área interna tem um papel mais importante que a externa, uma vez que a quantidade de material capaz de ser adsorvido sobre ela é muito maior (OTHMER *et al.*, 2003).

A área superficial pode ser determinada pela medida da quantidade de gás adsorvido em uma dada pressão. Geralmente, N_2 é utilizado como gás a ser adsorvido e quantificado. É, então, construída uma isoterma de adsorção-dessorção, e então aplicado o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para obter o valor da área superficial (área BET) do material. A área superficial é um parâmetro importante a ser considerado ao analisar a capacidade adsorptiva do carvão ativado, no entanto deve se ter em mente que esta pode variar de acordo com o adsorbato utilizado (MARSH *et al.*, 2006).

Outro importante fator para a adsorção é a distribuição de tamanho de poros. O carvão ativado costuma possuir uma ampla distribuição de tamanho de poros, a qual, assim como a área superficial, varia de acordo com o método de ativação e com a matéria-prima utilizada (DONAU CARBON, 2013). Para a maioria dos adsorbatos, a superfície dos microporos é onde ocorre a maior parte do fenômeno da adsorção, enquanto que os macro e mesoporos funcionam

como caminhos por onde as moléculas são conduzidas até os microporos (OTHMER *et al.*, 2003). Essa função dos macro e mesoporos é de elevada importância para a cinética de reação, uma vez que, havendo uma quantidade pronunciada deste tipo de poros, ocorre o aumento do transporte de reagentes em direção a superfície do catalisador e do transporte dos produtos para fora da superfície (MENDES *et al.*, 2015).

Além das propriedades físicas, as propriedades químicas da superfície do carvão têm um papel fundamental na adsorção. As arestas, deslocamentos e descontinuidades nas lâminas aromáticas, contendo elétrons desemparelhados e valências residuais, são altamente reativos e são chamados de sítios ativos. Esses sítios podem interagir com diferentes espécies como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e enxofre, dando origem a diferentes tipos de grupos de superfície. Em um carvão ativado esses sítios são responsáveis pela reatividade da superfície, por reações de superfície e pela catálise de reações (BANSAL *et al.*, 2005; OTHMER *et al.*, 2003).

A superfície do carvão ativado contém, geralmente, vários grupos oxigenados provenientes tanto da matéria-prima quanto da quimissorção de oxigênio durante o processo de ativação. Embora, de maneira geral, os carvões ativados sejam de natureza hidrofóbica, a presença dos grupos superficiais contendo oxigênio aumenta a hidrofiliidade (MENENDEZ-DIAZ *et al.*, 2006). Então, a estrutura química da superfície do carvão ativado determina sua interação com adsorbatos polares e apolares (OTHMER *et al.*, 2003).

Carvões ativados possuem três tipos de grupos oxigenados de superfície: ácidos, básicos e neutros (BANSAL *et al.*, 2005). A maior parte desses grupos existem na forma de óxidos ácidos de superfície e são caracterizados como carboxílicos, fenólicos e lactônicos. A presença de grupos ácidos na superfície gera um caráter hidrofílico e polar à superfície do carvão ativado, o que favorece a adsorção de espécies polares e iônicas como os metais pesados. Com menor importância, os grupos básicos são classificados como pironas e cromenos. Os grupos neutros são formados pela quimissorção irreversível de oxigênio em sítios insaturados presentes na superfície do carvão ativado (OTHMER *et al.*, 2003). A Figura 2 apresenta os diversos grupos funcionais que podem estar presentes na superfície do carvão ativado. Várias técnicas são capazes de caracterizar os grupos superficiais do carvão ativado. Dentre elas destacam-se a titulação de Bohem (BOHEM, 2002; FERREIRA NETO *et al.*, 2017) e a dessorção a temperatura programada (TPD) (FERREIRA NETO *et al.*, 2017; OTHMER *et al.*, 2003).

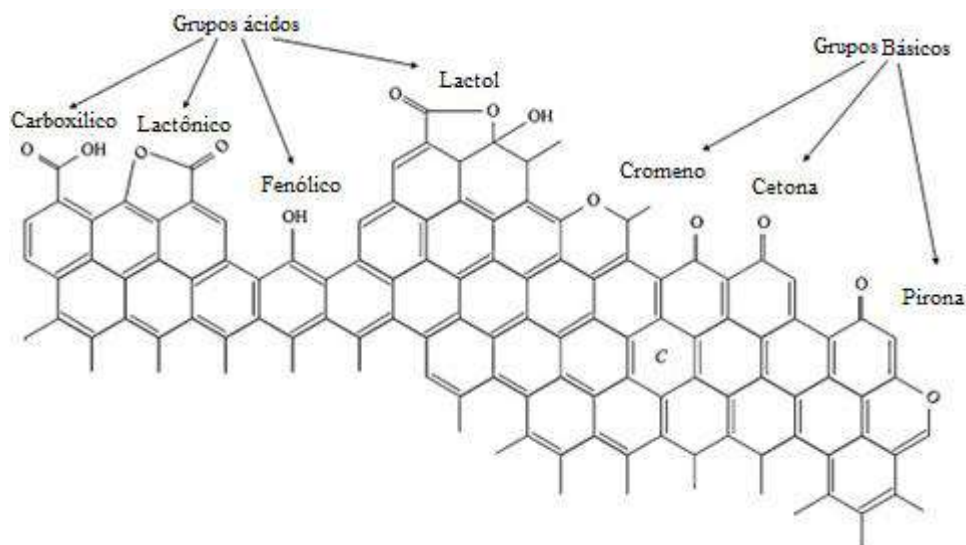


Figura 2 - Grupos funcionais de superfície do carvão ativado (SHFEEYAN *et al.*, 2010)

Esses grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado permitem que outras espécies, tanto orgânicas quanto inorgânicas, sejam adsorvidas na superfície. A adsorção de muitos adsorbatos pode ser induzida por forças de Van de Waals, é a chamada fisissorção. Quando a interação entre o adsorbato e o carvão ativado se dá por interação química, ocorre a quimissorção. As ligações formadas entre o adsorbato e o carvão são muito mais fortes na quimissorção do que na fisissorção (OTHMER *et al.*, 2003). Quando o adsorvente (carvão ativo) e o adsorbato são colocados no mesmo meio, o adsorbato é transportado para a superfície do carvão por advecção, difusão externa e difusão intrapartícula (interna). Depois do transporte, a ligação da adsorção é formada. Em sistemas de adsorção em batelada, a cinética de adsorção indica a taxa com que se alcança o equilíbrio. Depois de um longo tempo de contato, as taxas de adsorção e dessorção se igualam, estabelecendo o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato no *bulk*, e a máxima adsorção é alcançada (OTHMER *et al.*, 2003).

Os grupos funcionais presentes na extensa área superficial do carvão ativado podem atuar, também, como sítios catalíticos. O carvão ativado pode ser usado como um catalisador e a estrutura química de sua superfície possui um papel crucial nisso (BANDOSZ *et al.*, 2009). Se a atividade catalítica do carvão ativado original não for suficiente para a aplicação desejada, as propriedades da superfície podem ser modificadas pela impregnação com metais e seus óxidos (BANSAL *et al.*, 2005; NORIT, 2013).

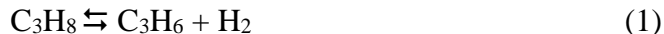
II.2 - Catálise

A utilização de carvão ativado produzido a partir de biomassa como suporte catalítico vem sendo estudada, uma vez que este material apresenta características que satisfazem as propriedades requeridas para um suporte. A alta área superficial, a estabilidade química tanto em meio ácido quanto em meio básico, além da possibilidade de realizar modificações na estrutura química da superfície do carvão ativado viabilizam essa aplicação (GUERRERO-PÉREZ *et al.*, 2011).

II.2.1 – Oxidação de propano

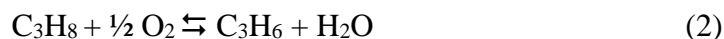
Fatores como a expectativa do aumento da demanda global de propeno na próxima década (FERREIRA NETO *et al.*, 2017) e a descoberta relativamente recentes de reservas de gás de xisto nos Estados Unidos influenciam diretamente as pesquisas relacionadas a produção deste petroquímico básico (HESS, 2011). A reação de oxidação desidrogenativa de propano surge como uma alternativa à obtenção de propeno a partir da pirólise da nafta.

A reação de desidrogenação de propano (reação 1) é a seguinte:



Esta reação é fortemente endotérmica ($\Delta H^0 = 124 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e limitada pelo equilíbrio químico. Com isso, não somente um catalisador é necessário para realizá-la, mas também altas temperaturas, baixa pressão e a diluição do propano em uma mistura gasosa. Industrialmente, temperaturas em torno de 600 °C são utilizadas para obter conversões satisfatórias (LATE *et al.*, 2004).

Caso haja alimentação de oxigênio no reator, esta reação pode ocorrer de forma oxidativa. A oxidação desidrogenativa de propano (reação 2) é interessante, pois a conversão do hidrogênio em água é exotérmica ($\Delta H^0 = -117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).



Consequentemente, com a oxidação seletiva do hidrogênio, a desidrogenação do propano pode ser realizada em temperaturas menores. No entanto, em altas conversões ocorre baixa seletividade em propeno, com isso, questões como o rendimento e a seletividade ainda são um gargalo para a aplicação desta reação, o que coloca sua maturidade ainda em estado de pesquisa e desenvolvimento (FERREIRA NETO *et al.*, 2017).

Alguns catalisadores já foram estudados e utilizados na reação de oxidação desidrogenativa de propano. Destacam-se os catalisadores de cromo suportado em alumina, os quais foram empregados tanto na desidrogenação oxidativa quanto na não oxidativa. Estes foram os primeiros catalisadores utilizados industrialmente para a desidrogenação de alcanos, no entanto, sofrem com a baixa seletividade na obtenção de olefinas (TAPLIYAL *et al.*, 2003).

Outro grupo de catalisadores importantes são os de platina suportados em alumina e os catalisadores bimetálicos de platina e estanho suportados em alumina. A platina foi bastante estudada pois possui alta capacidade de ativar as ligações C-H e baixa atividade para romper as ligações C-C, porém, os catalisadores a base de platina sofrem rápida desativação e são muito sensíveis às condições operacionais (HERAUVILLE, 2012). O uso de outro metal, além da platina, foi empregado para melhorar a performance deste catalisador (DE COLA *et al.*, 2006).

Foram, também, estudados catalisadores mássicos na reação de oxidação desidrogenativa de propano. NiMoO₄, NiO e MoO₃ apresentaram valores satisfatórios de conversão de propano e seletividade em propeno (MAZZOCHIA *et al.*, 1990).

II.2.2 – Carvão ativado como suporte catalítico para reação de propano

Trabalhos recentes têm estudado o uso do carvão ativado como suporte catalítico na formulação de catalisadores para a reação de oxidação de propano.

O uso de materiais carbonáceos para reações de oxidação não é habitual, visto que estes podem gaseificar a CO₂ ou CO na presença de oxigênio em temperaturas relativamente baixas (GUERRERO-PÉREZ *et al.*, 2011; FERREIRA NETO *et al.*, 2017). Entretanto, foi mostrado que complexos fosforados presentes na superfície do carvão ativado na forma de COPO₃, CPO₃ e C₃P conferem ao carvão uma alta resistência a oxidação, agindo como uma barreira física e bloqueando seus sítios ativos para a reação de oxidação. Estes grupos permanecem bastante estáveis na superfície do carvão ativado em temperaturas relativamente altas e podem ser obtidos pela ativação química de materiais lignocelulósicos com ácido fosfórico (ROSAS *et al.*, 2009; GUERRERO-PÉREZ *et al.*, 2011; FERREIRA NETO *et al.*, 2017).

A utilização de ácido fosfórico para a ativação do carvão também possibilita, após a impregnação com precursores de vanádio, a formação do sistema catalítico VPO, apresentando fases altamente dispersas (FERREIRA NETO *et al.*, 2017). Devido sua alta atratividade para as reações de oxidação de alcanos, os fosfatos de vanádio compõem um grupo de catalisadores

largamente estudados e empregados, inclusive industrialmente, nestas reações (GUERRERO-PÉREZ *et al.*, 2011). A fase mais ativa de um catalisador VPO é composta pela fase cristalina $(VO)_2P_2O_7$, pirofosfato de vanadila.

Além disso, o uso de catalisadores VPO suportados apresenta diversas vantagens, uma vez que o suporte melhora a resistência mecânica, a transferência de calor e a resistência ao envenenamento do catalisador (LI, 2006). Com isso, o uso de ácido fosfórico para a ativação do carvão mostra-se uma estratégia interessante quando se tem como objetivo a catálise de reações de oxidação.

Algumas publicações recentes foram voltadas para o estudo da síntese de carvão ativado a partir de biomassa lignocelulósica. A Tabela 1 apresenta um resumo das características dos carvões ativados apresentados na literatura, dos catalisadores e das reações.

MENDES *et al.* (2015) sintetizaram carvão ativado a partir de palha de cana de açúcar com a intenção de obter um material com porosidade bem desenvolvida e elevada área específica. Além disso, algumas variáveis experimentais foram analisadas, determinando a melhor razão de impregnação (definida como $R=H_3PO_4/\text{material (m/m)}$). Os autores concluíram que existe uma razão ótima de impregnação, a qual deve estar entre 2 e 3, independente da origem da matéria-prima lignocelulósica.

ROSAS *et al.* (2009) prepararam carvões ativados a partir de rejeito de cânhamo utilizado na indústria têxtil. Foram preparados carvões ativados termicamente e quimicamente com ácido fosfórico e, com isso, analisou-se a influência da temperatura de calcinação e de diferentes razões de impregnação na estrutura dos poros e na estrutura química da superfície do carvão ativado. Além disso, os autores chegaram a conclusões importantes quanto aos efeitos da superfície fosforada na resistência a oxidação do carvão ativado.

Tabela 1 - Propriedades dos carvões ativados e catalisadores obtidos na literatura

Autor	Mendes <i>et al.</i> (2015)	Rosas <i>et al.</i> (2008)	Guerrero-Pérez <i>et al.</i> (2011)	Ferreira Neto <i>et al.</i> (2017)
Matéria-Prima	Palha de cana de açúcar	Cânhamo	Casca de laranja	Palha de cana de açúcar
Área BET do carvão (m²/g)	1415	1355	1056	1279
Temperatura a partir da qual ocorre degradação do carvão ativado (°C)	~500	500-600	500	475
Área BET do catalisador (m²/g)	-	-	696-732 ¹	848-986 ²
Conversão de propano (%)	-	-	20-25 ¹	30%
Seletividade do propeno (%)	-	-	70-10 ¹	-
Tempo de estabilidade (horas)	-	-	24-48	3

¹ Esses valores são referentes a dois teores de vanádio no catalisador. O catalisador contendo 1 átomo de vanádio por nm² possui área de 696 m²/g, conversão de propano de 20% e seletividade de propeno de 70%, enquanto que o catalisador que contém 0,5 átomo de vanádio por nm² possui área de 732 m²/g, conversão do propano de 25% e seletividade de propeno de 10%.

² Esses valores são referentes a dois teores de vanádio no catalisador. O catalisador contendo 1 átomo de vanádio por nm² possui área de 848 m²/g, enquanto que o catalisador que contém 0,2 átomo de vanádio por nm² possui área de 986 m²/g.

Outra importante observação obtida por ROSAS *et al.* (2009) quanto à temperatura de calcinação refere-se à quantidade de fósforo na superfície do material. Quando a temperatura de calcinação aumenta de 400 °C para 500 °C, observa-se um aumento da quantidade de fósforo na superfície, por outro lado, quando se utiliza 550 °C como temperatura de calcinação, esse teor diminui. MONTANÉ *et al.* (2005) relataram que P₂O₅ volatiliza em torno desta temperatura.

De acordo com os autores, o rendimento de carvão ativado [(massa de carvão/massa de matéria prima utilizada) x100] obtido através da ativação química (40-50%) foi maior do que o obtido pela ativação térmica (22-24%). Além disso, mostraram que a ativação química com ácido fosfórico favorece o desenvolvimento da estrutura dos poros. Quanto a temperatura de calcinação e a razão de impregnação constatou-se que, ao mesmo tempo que ocorre a diminuição do rendimento com o aumento de ambos, também é gerada uma maior área superficial. Essa constatação também sugere que haja uma razão de impregnação ótima, além de uma temperatura de calcinação ótima, quando se deseja obter bons rendimentos e estrutura de poros bem definida.

GUERRERO-PEREZ *et al.* (2011) usaram pela primeira vez um carvão ativado feito a partir de casca de laranja como suporte catalítico para sítios ativos de vanádio. Foi utilizado ácido fosfórico como agente de ativação para o carvão e o catalisador foi aplicado na reação de oxidação desidrogenativa de propano. Algumas das importantes observações realizadas pelos autores contemplam a influência da adição de vanádio à superfície do carvão ativado. A primeira constatação é a diminuição da área BET com o aumento do teor de vanádio depositado, porém mantendo uma alta área superficial do catalisador.

No entanto, a principal conclusão de GUERRERO-PEREZ *et al.* (2011) está na análise da reação química. Foram sintetizados dois catalisadores com teores distintos de vanádio, referenciados como densidade atômica superficial: 0,5 átomo de vanádio por nm² e 1 átomo de vanádio por nm². Observou-se que a quantidade de sítios ácidos presentes na superfície do carvão após a deposição do metal variava de acordo com o teor do metal. Quanto mais vanádio, menor a quantidade de sítios ácidos na superfície. E, uma vez que os sítios ácidos do carvão são capazes de reter os intermediários reacionais, constatou-se que o catalisador com menor teor de vanádio desfavorecia a desidrogenação oxidativa do propano a propeno e favorecia oxidação total a CO e CO₂. Ambos os catalisadores apresentaram conversão baixa, no entanto o catalisador com menor teor de vanádio obteve uma seletividade em propeno muito menor.

FERREIRA NETO *et al.* (2017) também estudaram o vanádio suportado em carvão ativado como catalisador para a reação de oxidação de propano, no entanto, a matéria-prima utilizada para sintetizar o carvão foi palha de cana de açúcar. Os autores fizeram considerações importantes quanto ao mecanismo reacional e quanto à forma como os óxidos de vanádio se dispõem sobre a superfície do material.

Enquanto GUERRERO-PEREZ *et al.* (2011) enfatizaram a importância dos grupos funcionais de superfície na reatividade, FERREIRA NETO *et al.* (2017) explicaram que a presença de espécies VO_x tetraédricas isoladas na superfície tornam o catalisador mais seletivo a formação de propeno. Nesse sentido, é importante que seja sintetizado um catalisador com uma cobertura abaixo da monocamada, pois nesta condição de baixo recobrimento as espécies monoméricas de vanádio são favorecidas. Alguns estudos revelaram que a monocamada de vanádio em superfície contendo óxidos ocorre em 8 átomos de vanádio por nm² (WACHS, 2013), outros estudos apontaram que a monocamada ocorre em 4 átomos de vanádio por nm² (GUERRERO-PÉREZ *et al.*, 2012).

Outra importante observação deste grupo de pesquisa refere-se à visualização da fase VPO, responsável pela catálise da reação de oxidação de propano, e à perda de atividade catalítica. Ao analisar o catalisador antes e após a reação, foi possível perceber que a perda de atividade do catalisador está associada ao colapso da estrutura do carvão utilizado como suporte, evidenciada pela formação de um material *bulk* durante a reação, composto pela fase VPO. Os autores explicitaram que a formação da fase ativa se dá pela interação do vanádio com o fósforo presente na superfície do carvão ativado. A medida que o precursor do metal é impregnado e calcinado, ocorre a formação da fase ativa pela captura do fósforo presente na estrutura do suporte e a consequente desestabilização do mesmo.

Capítulo III – Objetivos

III.1 – Objetivo Central

O objetivo central deste trabalho foi sintetizar um carvão ativado quimicamente com ácido fosfórico, a partir de uma matéria-prima lignocelulósica, a casca de laranja. Este carvão ativado deve ter uma elevada área superficial e possuir resistência térmica para que possa ser empregado como suporte catalítico para a reação de oxidação de propano.

III.2 – Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar o carvão ativado obtido a partir da casca da laranja quanto às propriedades texturais, morfológicas e superficiais;
- Preparar e caracterizar catalisadores de vanádio suportados nesse carvão ativado;
- Avaliar esses catalisadores na oxidação desidrogenativa de propano, quanto a atividade e seletividade em propeno;
- Comparar os resultados com dados obtidos em publicações recentes que abordam o uso de catalisadores de vanádio suportados em carvão ativado aplicados à reação em questão.

Capítulo IV – Experimental

Nesta seção será descrita a metodologia de preparo do carvão ativado obtido através da ativação química com ácido fosfórico, bem como a metodologia de síntese empregada no preparo do catalisador de óxidos de vanádio dispersos sobre o carvão ativado. Serão apresentados, também, os detalhes experimentais das técnicas empregadas na caracterização do suporte e do catalisador, bem como da reação de oxidação do propano.

IV.1 – Síntese do carvão ativado

A casca de laranja lima utilizada como matéria prima na síntese do carvão ativado foi cominuída manualmente em pequenos pedaços conforme mostrados na Figura 3, e deixada em estufa a 100 °C por 24 horas. Em seguida, foi moída em um moinho de facas, e, então peneirada obtendo um tamanho de partículas em torno de 2 mm. Posteriormente, foi ativada quimicamente com a impregnação de uma solução aquosa de H_3PO_4 85% (m/m) (Sigma Aldrich) em uma razão de impregnação $R = 3$ (H_3PO_4 /casca de laranja (m/m)) e, logo após, foi mantida em estufa a 100 °C por 72 horas. Para completar o processo de ativação, a amostra resultante foi calcinada por 2 horas, sob corrente de nitrogênio (40 mL/min), até 500 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Por fim, lavou-se o carvão ativado com água destilada a 60 °C até pH neutro, e o peneirou, obtendo carvões ativados em duas granulometrias: entre 120 e 60 mesh, e menor que 120 mesh. Os carvões ativados de casca de laranja foram nomeados como OAC G (Orange skin Activated Carbon – entre 120 e 60 mesh) e OAC P (menor que 120 mesh).



Figura 3 - Casca de laranja moída manualmente

IV.2 – Síntese do catalisador

Uma solução contendo um precursor do vanádio, metavanadato de amônio (NH_4VO_3) (Sigma Aldrich), e ácido oxálico 0,5M (Sigma Aldrich) foi utilizada para preparar os catalisadores suportados. A concentração de vanádio na solução foi preparada para obter o teor desejado de 3% m/m de vanádio na superfície do catalisador, o que corresponde a uma densidade superficial de 0,2 átomos de vanádio por nm^2 , calculado através da Equação 1 (ALGHAMDI *et al.*, 2014). Após o processo de impregnação ao ponto úmido do sal de vanádio, os materiais foram calcinados sob vazão de ar sintético de aproximadamente 40 mL/min a 500°C , por um período de 5 h, com uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Foram obtidos dois catalisadores, cada um suportado em um carvão ativado de uma dada granulometria, e estes foram nomeados como OAC G 3V (Orange skin Activated Carbon – entre 120 e 60 mesh – com 3% V m/m) e OAC P 3V (menor que 120 mesh - com 3% V m/m).

Densidade superficial (átomos de vanádio/ nm^2) =

$$\frac{\text{Teor mássico de vanádio (\%)} \times 6,023 \times 10^{23}}{\text{Peso atômico do Vanádio} \times 100 \times \text{Área Superficial}} \quad (1)$$

IV.3 Caracterização do carvão ativado e do catalisador

IV.3.1 – Adsorção–Dessorção de N_2

Experimentos de adsorção-dessorção de N_2 foram realizados no equipamento ASAP 2420 (Micrometrics). A estrutura porosa do carvão ativado e do catalisador foi avaliada após um pré-tratamento sob vácuo a temperatura de 300°C , durante 24 horas. A partir da isoterma de adsorção-dessorção obtida, a área específica (S_{BET}) foi obtida pelo método de Brunauer-Emmert-Teller (BET). Volume total de poros (V_{total}) e diâmetro médio de poros (D_p) foram obtidos pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). A área externa (S_t) e o volume de microporos (V_{micro}) foram obtidos pelo método t-plot. A área de microporos (S_m) corresponde à diferença entre a área superficial (S_{BET}) e a área externa (S_t).

IV.3.2 – Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas não-isotérmicas foram realizadas em um sistema de balança termogravimétrica, SDT Q600 TA Instruments. Os experimentos foram executados em uma atmosfera de ar usando 10 mg de amostra. A temperatura da amostra foi elevada da temperatura ambiente até 900 °C a uma taxa de 20 °C/min. O fluxo de ar utilizado foi de 100 mL/min.

IV.3.3 – Titulação de Bohem

A metodologia empregada na titulação de Bohem foi executada de acordo com BOHEM (2002) com a intenção de obter informações qualitativas sobre a presença de grupos ácidos na superfície do carvão ativado. Nos experimentos, 25 mL de soluções de NaOH 0,1 M, Na₂CO₃ 0,05 M e NaHCO₃ 0,05 M foram postas em contato com 1 grama de carvão ativado e mantidas sob constante agitação por 24 horas. Então as soluções foram filtradas e posteriormente tituladas com uma solução de HCl 0,1 M, usando alaranjado de metila como indicador.

IV.3.4 – Difração de raios X

Os experimentos foram realizados em um difratômetro Advance D8, Bruker Company. Radiação Cu K α ($\lambda = 0,1542$ nm), filtro de níquel, foi usada a 40kV e 40 mA. A intensidade da difração foi medida em uma faixa de $2\theta = 5-90^\circ$ com uma variação de $0,02^\circ$ e uma frequência de $2^\circ/0,5s$.

IV.3.5 – Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva

A morfologia das amostras foi avaliada com um microscópio eletrônico de varredura com análise de energia dispersiva (MEV-EDS - Inspect S50 FEI). As amostras foram revestidas com ouro sob vácuo a 18 mA em um metalizador analógico. Microanálises semi quantitativas por EDS foram feitas pelo uso do detector EDAX acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, e então os dados coletados foram processados através do software EDAX Genesis.

IV.3.6 – TPD-NH₃

A dessorção a temperatura programada de amônia sobre o carvão ativado foi realizada em um micro-reator de fluxo contínuo e leito fixo. A acidez total foi obtida baseada no perfil de dessorção de amônia através do uso das áreas sob as curvas. Todas as amostras foram pré-aquecidas sob fluxo de gás He (30 mL/min), a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 200 °C. Em seguida, permaneceu a 200 °C por 1 hora e depois resfriou até 100 °C, temperatura na qual a adsorção do gás NH₃ ocorreu (4% v/v NH₃/He, 30 mL/min). Após a linha de base do TCD retornar, um fluxo de gás He purgou o reator por 30 min. Finalmente, a dessorção da amônia ligada quimicamente à superfície da amostra foi realizada pelo aquecimento sob fluxo de He de 100 até 500 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e a quantificação foi feita pela deconvolução dos picos do TPD. A densidade de sítios ácidos foi expressa em mols equivalente de amônia e foi calculada através da Equação 2.

$$\text{mmolNH}_3 = \frac{\text{ÁreaNH}_3 [\text{U.A.}] * \text{Vazão} [\text{mL}/\text{min}] * \text{Teor de NH}_3 [\text{mLNH}_3/\text{mL}]}{R [\text{atm}\cdot\text{L}/\text{Kmol}] * T [\text{K}] * \text{Altura}_{\text{NH}_3} * 60} \quad (2)$$

IV.4 – Reação de oxidação de propano

A avaliação da performance catalítica na reação de oxidação do propano foi realizada em um reator de leito fixo convencional a 380 °C, a pressão atmosférica. A unidade catalítica era composta por um controlador de vazão MKS, no qual eram controladas as vazões de todas as correntes de entrada do reator; um forno de aquecimento do reator com dois termopares, um medindo a temperatura do forno e outro medindo a temperatura próxima ao leito catalítico; controladores de aquecimento para o forno e para as correntes de entrada do reator; e um cromatógrafo a gás Agilent Technologies equipado com detectores de ionização de chama e condutividade térmica, e utilizando hélio como gás de arraste. As correntes de entrada e saída do reator eram analisadas neste cromatógrafo.

Para a reação, foram utilizados 350 mg de catalisador e 35 mg de carvão de silício (para evitar pontos quentes) (Figura 4). O catalisador foi aquecido a 10 °C/min da temperatura ambiente até a temperatura reacional. Durante esta etapa eram eliminados possíveis compostos voláteis que estivessem nos poros do material. A vazão da carga de alimentação durante a reação, com composição 13% C₃H₈; 18% O₂; 69% N₂, foi 35 mL/min, com razão O₂/C₃ de 1,6. A conversão de propano e o consumo de oxigênio foram acompanhados por até 3 horas após a perda da atividade catalítica, e então a reação foi interrompida.



Figura 4 - Catalisador e SiC antes da homogeneização.

O cálculo da conversão e da seletividade foi realizado pelas equações 3 e 4, respectivamente.

$$\text{Conversão de propano} = \frac{[\text{propano}] \text{ na entrada do reator} - [\text{propano}] \text{ na saída do reator}}{[\text{propano}] \text{ na entrada do reator}} \quad (3)$$

Seletividade em propeno =

$$\frac{[\text{propeno}] \times 3 \text{ (número de mols estequiométrico)}}{[\text{CO}] \times 1 \text{ (número de mols estequiométrico)} + [\text{CO}_2] \times 1 \text{ (número de mols estequiométrico)}} \quad (4)$$

Capítulo V – Resultados e Discussão

V.1 – Adsorção-dessorção de N₂

A técnica de adsorção-dessorção de N₂ foi empregada para caracterizar as propriedades texturais do carvão ativado e do catalisador. A Figura 5 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C obtidas para os materiais em todas as granulometrias. Estas isotermas são do tipo IV, com *loop* de histerese iniciando em pressões relativas próximas a 0,4, o que indica uma contribuição significativamente alta de micro e mesoporosidade (MENDES *et al.*, 2015). É possível perceber que a granulometria não interferiu no formato da isoterma, assim como não interferiu na quantidade de gás N₂ adsorvido nos carvões ativados.

Quanto aos catalisadores, foi possível perceber uma diferença entre as isotermas. Os catalisadores de maior granulometria apresentaram maior quantidade de N₂ adsorvido. Ao comparar os resultados obtidos para os carvões ativados e para os catalisadores, nota-se que a quantidade de gás adsorvido é maior nos carvões ativados do que nos catalisadores devido à presença dos óxidos metálicos na superfície destes, os quais obstruem os poros e impedem que maiores quantidades de gás adsorvam. Este resultado está em consonância com a literatura (GUERRERO-PÉREZ *et al.*, 2012; FERREIRA NETO *et al.*, 2017) e com os resultados apresentados na Tabela 2.

A granulometria, por si só, não deve ser relacionada diretamente às diferenças nas propriedades texturais, uma vez que os carvões ativados são materiais altamente porosos. No entanto, esta é utilizada para que seja conhecido o tamanho dos grãos, uma vez que, quanto menores estes forem, maior é a taxa de adsorção, pois o tamanho do grão do adsorvente determina o tempo requerido para o transporte dentro dos poros (SNOEYINK, 1990; DI BERNARDO *et al.*, 2005). Neste trabalho, apesar de ter sido sintetizada e analisada as propriedades texturais de carvões ativados de duas granulometrias diferentes, realizou-se os testes catalíticos e as demais caracterizações apenas na fração com granulometria entre 120 e 60 mesh (OAC G e OAC G 3V), pois esta fração está dentro de uma faixa granulométrica definida, enquanto a fração de menor granulometria apenas possui tamanho de partícula menor que 120 mesh.

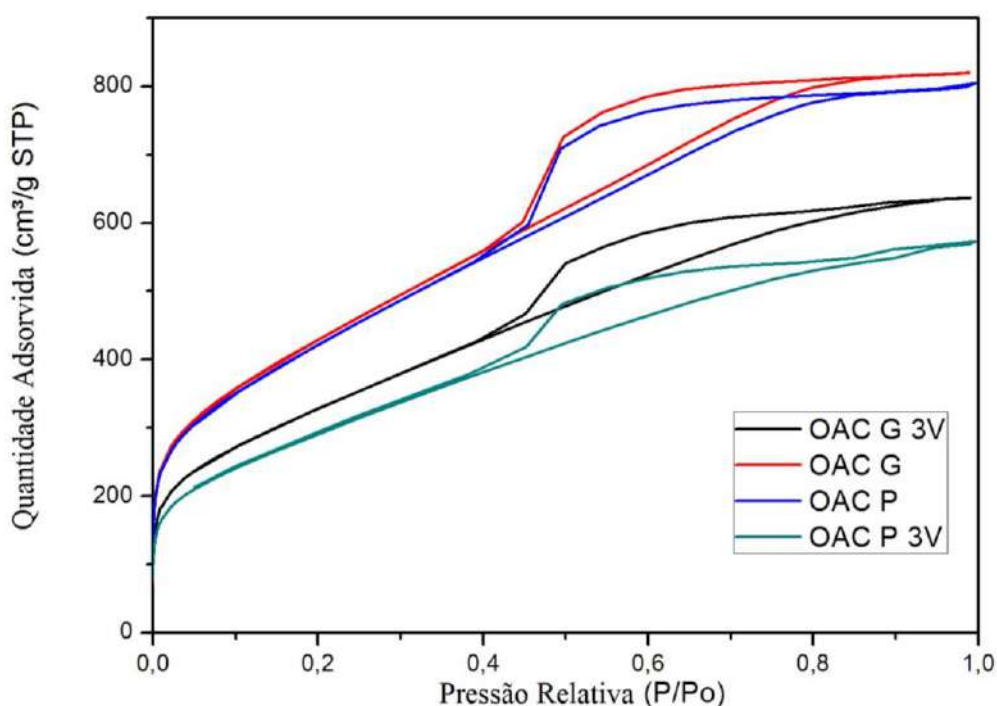


Figura 5 - Isotermas de adsorção-desorção de N₂ do OAC G, do OAC P, do OAC G 3V e do OAC P 3V.

A Tabela 2 apresenta as propriedades texturais calculadas através da metodologia apresentada anteriormente. A Equação 5 é chamada de equação Harkins-Jura e é a mais utilizada para o cálculo da área de mesoporos e volume de microporos pelo método t-plot.

$$t(\text{\AA}) = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log \frac{P}{P_0}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Onde P corresponde a pressão de N₂ do sistema e P₀ corresponde a pressão de vapor do N₂, na temperatura de realização do experimento.

Entretanto, como proposto pela padronização ASTM, a Equação 6 (ASTM standard D-6556-01) seria mais aconselhável para ser utilizada quando estão sendo analisados materiais carbonáceos. No entanto, MENDES *et al.* (2015) mostraram que os resultados obtidos usando a Equação 5 e a Equação 6 são bem semelhantes. Os parâmetros, então, foram calculados pela Equação 5.

$$t = 0,88 \left(\frac{P}{P_0} \right)^2 + 6,45 \left(\frac{P}{P_0} \right) + 2,98 \quad (6)$$

Onde P e P₀ são os mesmos da equação 5.

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que foram obtidos carvões ativados de elevada área superficial, inclusive maiores que os encontrados na literatura (ROSAS *et al.*, 2009; GUERRERO-PÉREZ *et al.*, 2012; MENDES *et al.*, 2015; FERREIRA NETO *et al.*, 2017) e apresentados na Tabela 1. Ficou evidente, também, a contribuição pronunciada dos mesoporos na área total dos carvões ativados. Ao comparar as duas frações do carvão ativado sintetizado, foi possível perceber que as propriedades texturais são, em geral, bastante similares.

Quanto aos catalisadores, após a adição do vanádio, ocorreu uma esperada diminuição da área superficial, porém, ainda assim, a área manteve-se elevada. Esse efeito também foi observado nos resultados obtidos na literatura (GUERRERO-PÉREZ *et al.*, 2012; FERREIRA NETO *et al.*, 2017), no entanto, os catalisadores obtidos neste trabalho apresentaram áreas superficiais maiores. Além disso, diferentemente dos carvões ativados, o OAC G 3V apresentou uma área superficial ligeiramente maior do que a outra fração sintetizada.

Nos resultados obtidos foi possível perceber em ambas as frações, através da diminuição da área e volume, uma notória queda na quantidade de microporos, de cerca de 50%, após a adição de vanádio ao suporte, assim como observado por Ferreira Neto *et al.* (2017).

Tabela 2 - Propriedades texturais obtidas na análise de adsorção-dessorção de N₂.

	S_{BET} (m ² /g)	S_{meso} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (Å)
OAC G	1563,9	1440,7	123,1	0,04	1,27	30,1
OAC P	1539,0	1442,8	96,2	0,027	1,24	30,2
OAC G 3V	1199,6	1130,3	69,2	0,02	0,98	30,4
OAC P 3V	1064,4	1024,7	39,6	0,006	0,90	30,7

A Figura 6 apresenta a distribuição de tamanho de poros dos carvões ativados e dos catalisadores na faixa dos mesoporos. Assim como os resultados apresentados na Tabela 2, as curvas indicam uma presença maior de poros de tamanho médio em torno de 30 Å. MENDES *et al.* (2015) apresentaram a distribuição de tamanho de poros (Figura 7) para o carvão sintetizado a partir da palha de cana de açúcar e, ao comparar os resultados, percebe-se que a distribuição de tamanho de poros do carvão ativado de casca de laranja é bem mais estreita.

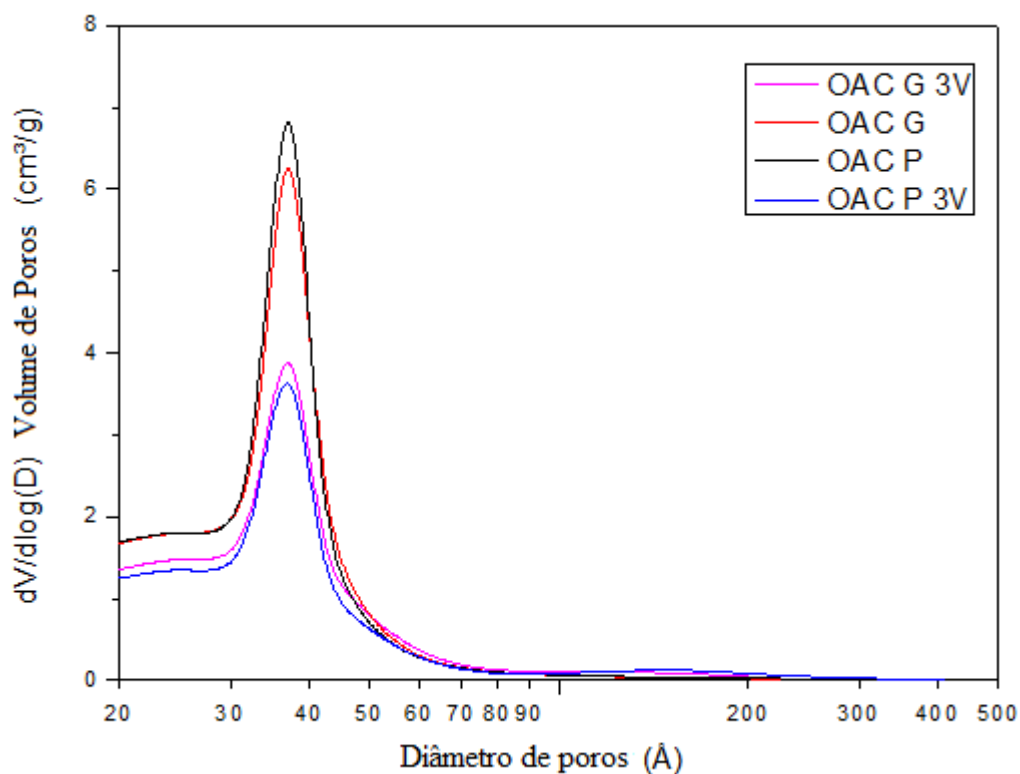


Figura 6 - Distribuição de tamanho de poros do OAC G, do OAC P, do OAC G 3V e do OAC P 3V.

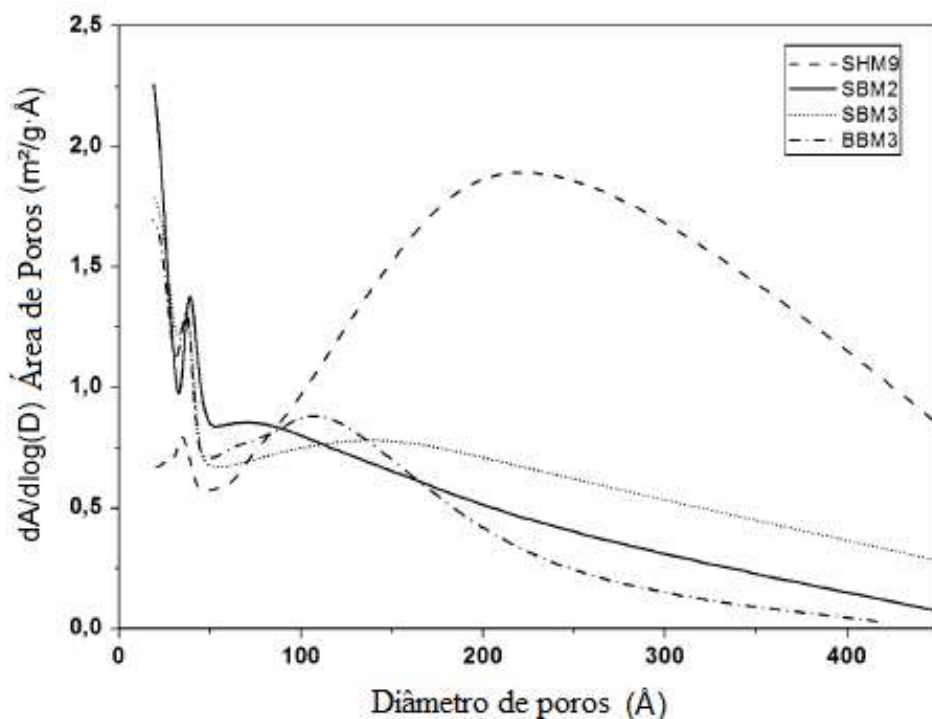


Figura 7 - Distribuição de tamanho poros do carvão ativado de palha de cana de açúcar (MENDES *et al.*, 2015).

V.2 – Análise termogravimétrica

Uma das principais características necessárias para que um material possa ser utilizado como suporte catalítico é possuir resistência térmica. Como descrito anteriormente, carvões ativados quimicamente com ácido fosfórico são termicamente resistentes a temperaturas relativamente altas, devido à presença de complexos fosforados, como o COPO_3 , em sua superfície (ROSAS *et al.*, 2009).

A Figura 8 apresenta o perfil encontrado na análise termogravimétrica em ar para o OAC G. O carvão ativado de casca de laranja produzido neste trabalho mostrou-se termicamente estável até 450 °C. Comparativamente, mesmo que a temperatura na qual ocorre a perda de massa abruptamente seja ligeiramente menor que os resultados da literatura, este resultado está de acordo com os resultados apresentados na Tabela 1.

De acordo com FERREIRA NETO *et al.* (2017) e GUERRERO-PEREZ *et al.* (2011), a impregnação com espécies de vanádio faz com que ocorra uma redução na resistência térmica do material, fazendo com que a perda de massa ocorra em torno de 400 °C, o que justifica a temperatura de 380 °C utilizada na reação. Além disso, esta temperatura reacional é considerada relativamente baixa em termos industriais e catalíticos, o que representa uma grande vantagem do ponto de vista energético.

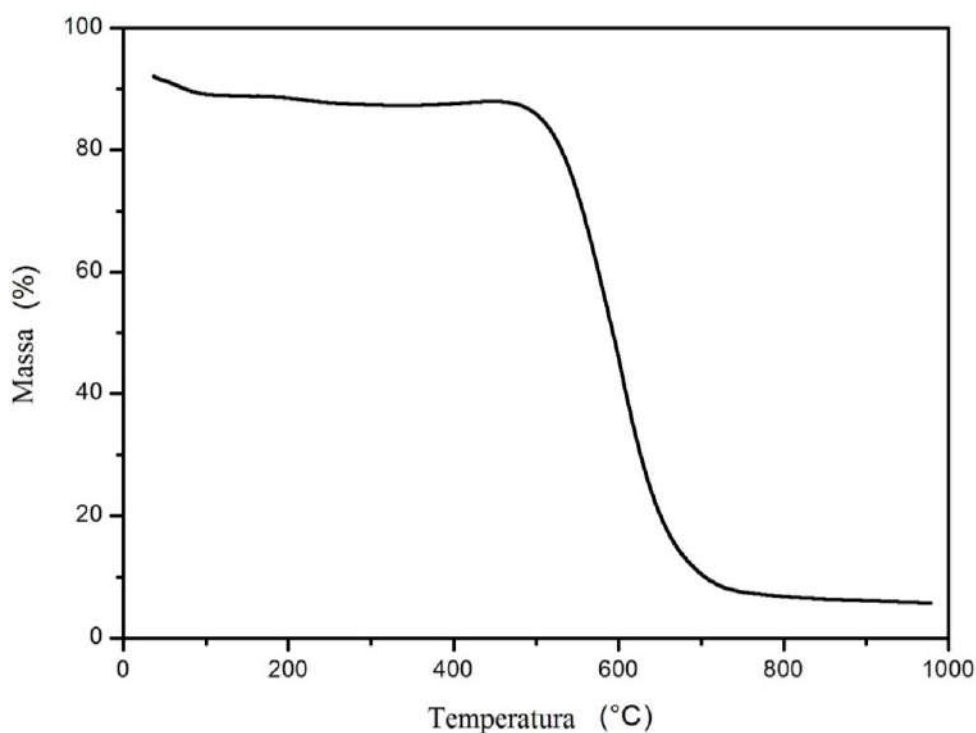


Figura 8 - Análise termogravimétrica do OAC G.

V.3 – Titulação de Bohem

Como descrito anteriormente, as propriedades químicas da superfície do carvão ativado possuem um papel importante na adsorção e dessorção dos reagentes e produtos. A maior parte dos grupos oxigenados presentes na superfície do carvão ativado são de características ácidas, conferindo à superfície do carvão um maior caráter polar e hidrofílico. A fim de compreender as características ácidas do carvão ativado usado neste trabalho e quantificar os grupos superficiais, foi empregada a titulação de Bohem (BOHEM, 2002).

Os grupos ácidos de superfície presentes nos carvões ativados são diferenciados em três tipos: grupos fenólicos, grupos lactônicos e grupos carboxílicos. Estes grupos podem ser quantificados através da titulação de Bohem. Neste experimento os grupos de superfície são neutralizados e posteriormente é quantificado o volume de agente neutralizante utilizado, estabelecendo, desta forma, um teor equivalente de cada grupo.

É aceito que o hidróxido de sódio (NaOH) neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos. Por sua vez, o carbonato de sódio (Na₂CO₃) neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos. E o bicarbonato de sódio (NaHCO₃) neutraliza somente os grupos carboxílicos (BOHEM, 2002).

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos na quantificação dos grupos superficiais. O carvão ativado OAC G apresentou maior quantidade de grupos carboxílicos, seguidos de lactônicos e, em menor quantidade, os fenólicos. Comparando com os resultados obtidos na literatura, o carvão ativado de palha de cana de açúcar, sintetizado por FERREIRA NETO *et al.* (2017), apresenta teores de grupos funcionais carboxílicos e lactônicos menores do que os encontrados neste trabalho, e teores de grupos fenólicos bem próximos. Com isso, uma vez que o autor considera seu catalisador com elevada acidez, o catalisador OAC G pode ser considerado de acidez elevada, também.

Tabela 3 - Grupos superficiais determinados por titulação de Bohem.

	Grupos Fenólicos (mM/L)	Grupos Lactônicos (mM/L)	Grupos Carboxílicos (mM/L)
Presente trabalho	0,17	0,57	1,26
FERREIRA NETO <i>et al.</i> , 2017	0,19	0,15	0,97

V.4 – TPD-NH₃

A análise de dessorção de NH₃ permitiu medir a densidade de sítios ácidos dos catalisadores. Este valor foi calculado em mols equivalente de amônia de acordo com a Equação 2. A Figura 9 exibe o perfil da dessorção da amônia com o aumento da temperatura. O resultado obtido, portanto, indica que a densidade superficial de sítios ácidos equivale a 0,24 mmol de NH₃ por grama de catalisador, o que corresponde a $1,55 \times 10^{-4}$ mmol de NH₃ por m² de catalisador. Este valor, comparado com os valores obtidos na literatura (FERREIRA NETO *et al.*, 2017), também indica uma elevada acidez superficial do carvão ativado. Vale ressaltar que neste carvão ativado quimicamente com ácido fosfórico, os grupos superficiais fosforados também contribuem para a acidez total.

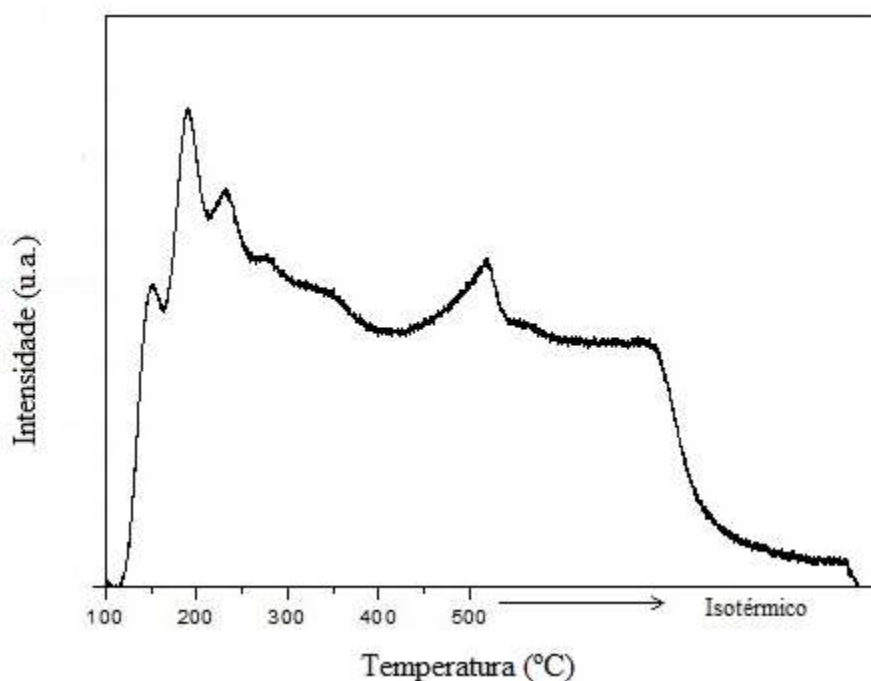


Figura 9 – Dessorção de NH₃ à temperatura programada no OAC G.

GUERRERO PEREZ *et al.* (2011) propuseram a diminuição da acidez superficial do suporte, mesmo não reportando o teor dos grupos ácidos de superfície, com o aumento do teor de vanádio. No entanto, FERREIRA NETO *et al.* (2017) demonstraram que a presença do vanádio faz com que a acidez total da superfície do catalisador seja ainda maior que a acidez da superfície do suporte.

V.5 – Microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva (MEV-EDS)

As características morfológicas do carvão ativado e do catalisador foram obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a distribuição semi-quantitativa e espacial dos elementos foi determinada por espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

V.5.1 – OAC G

As Figuras 10, 11, 12 e 13 apresentam as micrografias obtidas para o carvão ativado de casca de laranja com diferentes ampliações. A matéria-prima lignocelulósica apresenta uma estrutura uniforme e fibrosa (MENDES *et al.*, 2015). O carvão ativado, por sua vez, apresenta características morfológicas distintas, e não possui uma estrutura bem definida.

Nas micrografias apresentadas é possível perceber a o caráter irregular do carvão ativado. Além disso, a elevada porosidade e irregularidade da superfície, com a presença de arestas e descontinuidades, são possíveis de serem constatadas. Estas características são responsáveis pela elevada área superficial encontrada. Outra observação importante extraída da Figura 13 é a estrutura em lamelas que constituem o carvão ativado.

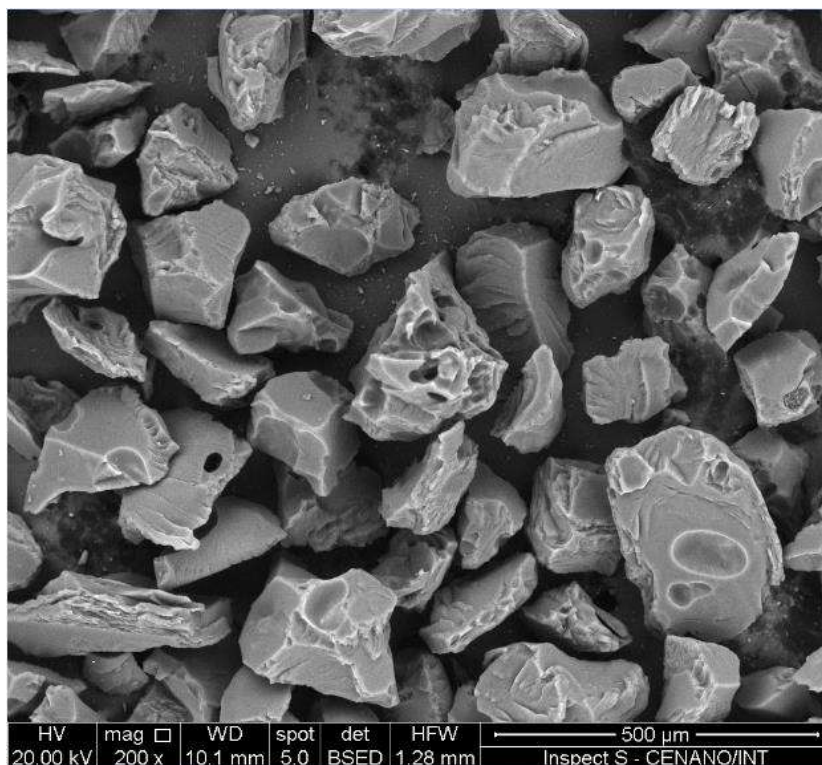


Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura do OAC G com ampliação de 200x.

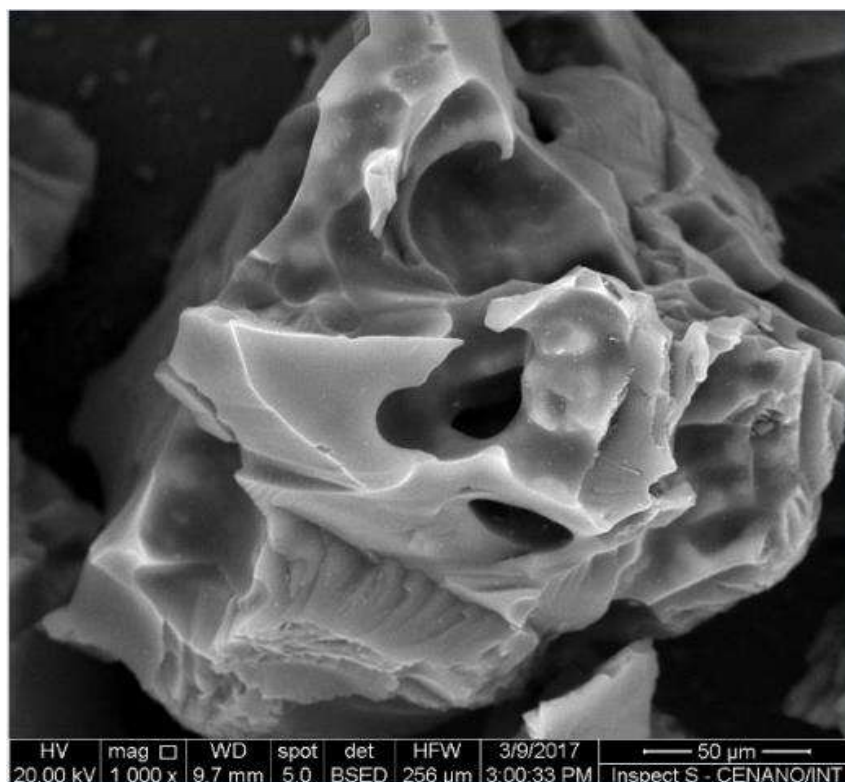


Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura do OAC G com ampliação de 1000x.

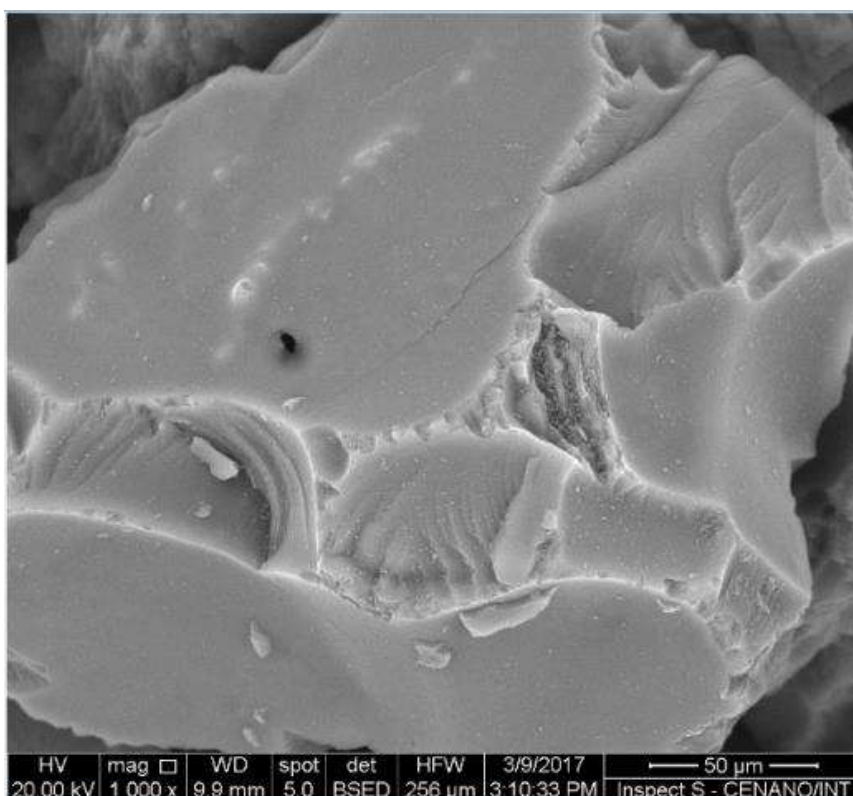


Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura do OAC G com ampliação de 1000x.

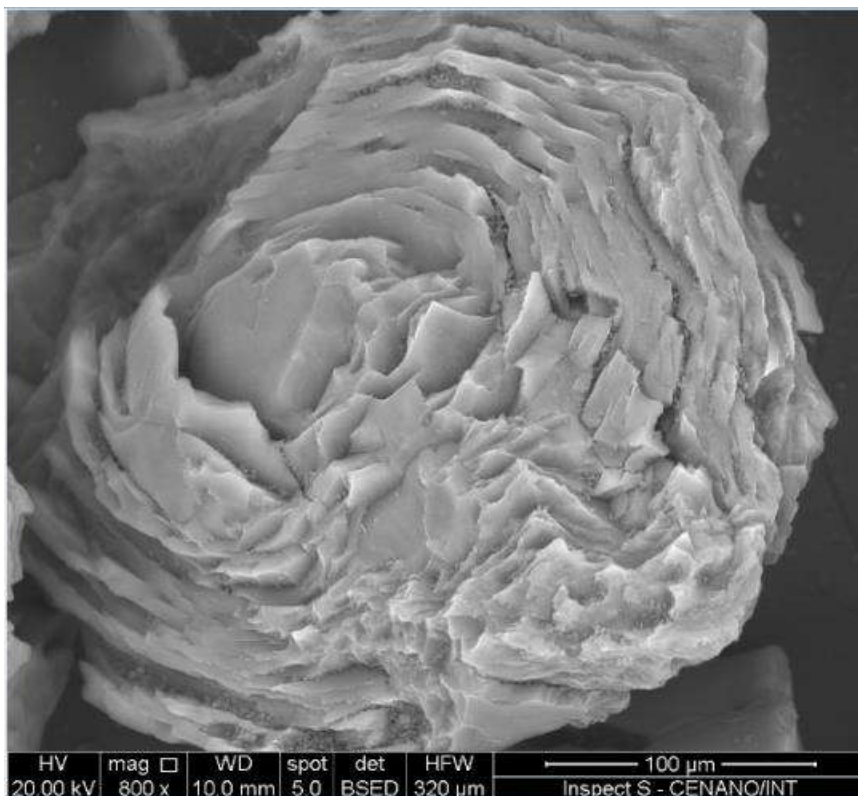


Figura 13 - Microscopia eletrônica de varredura do OAC G com ampliação de 800x.

A análise de espectroscopia por energia dispersiva (Tabela 4) foi realizada em duas regiões diferentes: a região apresentada na Figura 11 e a região apresentada na Figura 12. Uma avaliação dos resultados médios encontrados revela uma homogênea distribuição do fósforo ao longo da área estudada. A análise semi-quantitativa indica um teor médio de fósforo de 13,7%. Além disso, uma vez que o carvão ativado é um material carbonáceo, encontra-se majoritariamente carbono e, também, oxigênio. Esses três elementos principais que compõem a estrutura do carvão ativado são responsáveis por conferir a resistência a oxidação.

Tabela 4 - Teor dos elementos no OAC G obtido por EDS.

Elemento	Teor mássico (%)	
	Fig. 11	Fig. 12
C	83,0	83,1
O	2,7	3,8
P	14,3	13,1

A Figura 14 apresenta o mapa de distribuição espacial dos elementos investigados na região em destaque. Nestas imagens fica evidente a distribuição homogênea dos elementos na superfície do material.

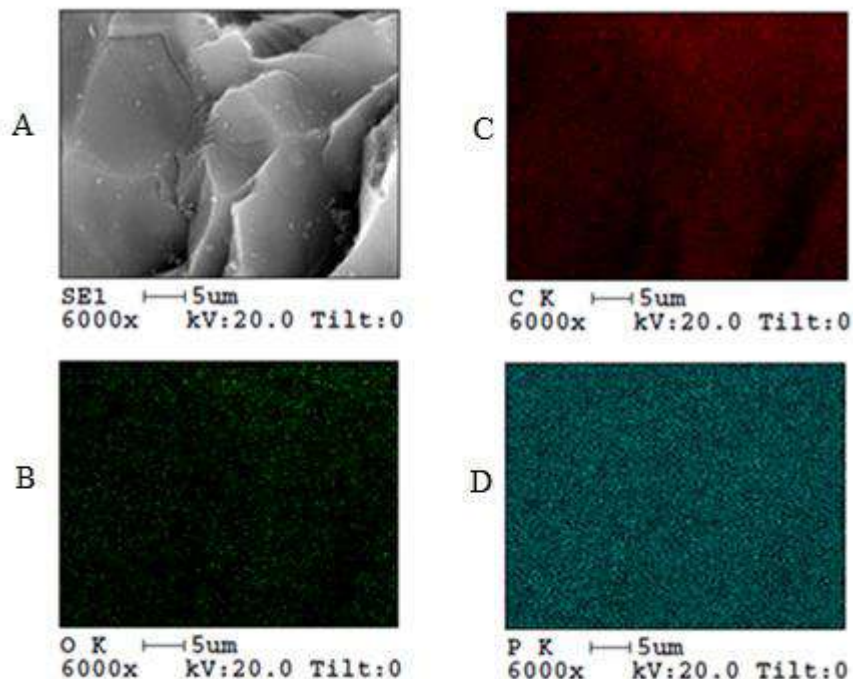


Figura 14 - Mapa de distribuição espacial dos elementos no OAC G. A) Região na qual o EDS foi realizado. B) Distribuição do oxigênio. C) Distribuição do carbono. D) Distribuição do fósforo.

V.5.2 – OAC G 3V

As micrografias apresentadas a seguir exibem o material após a adição do vanádio. Ainda é possível perceber a estrutura porosa, principalmente na Figura 16 e também as lâminas que compõem a estrutura do suporte, na Figura 18.

A Figura 15 exhibe a microscopia panorâmica da amostra analisada. Nesta imagem é possível observar algumas partículas com coloração mais clara. Como sugerido por FERREIRA NETO *et al.* (2017), estes pontos são regiões com uma elevada concentração de vanádio. Além disso, os resultados obtidos por espectroscopia por energia dispersiva realizada em três regiões distintas, apresentados na Tabela 5, apresentam teores de carbono, oxigênio, fósforo e vanádio bastante distintos.

A existência de pontos de concentração de vanádio distinta indica que o vanádio possui uma certa segregação preferencial ao depositar sobre o suporte. Esta característica faz parte da natureza da amostra. Com isso, uma vez que esse efeito é observado mesmo partindo de carvões ativados sintetizados a partir de duas biomassas diferentes, não é possível ter controle total da

deposição do metal, mesmo que o processo de impregnação, o qual exige que a solução precursora seja adicionada de forma lenta e gradual a fim de que ocorra uma homogeneização na distribuição do metal, tenha sido feita adequadamente.

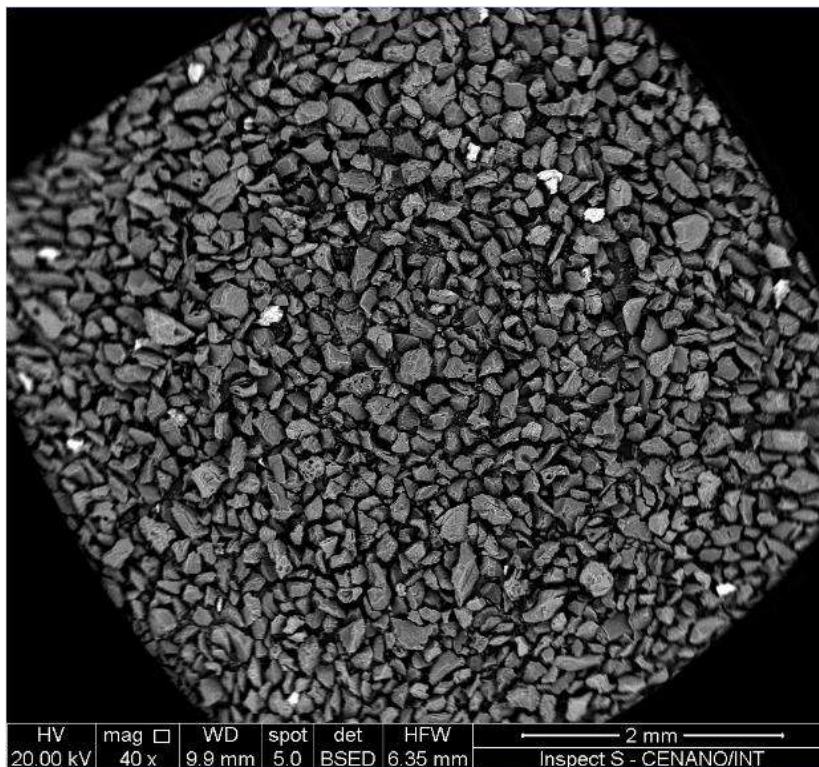


Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura do OAC G 3V com ampliação de 40x.

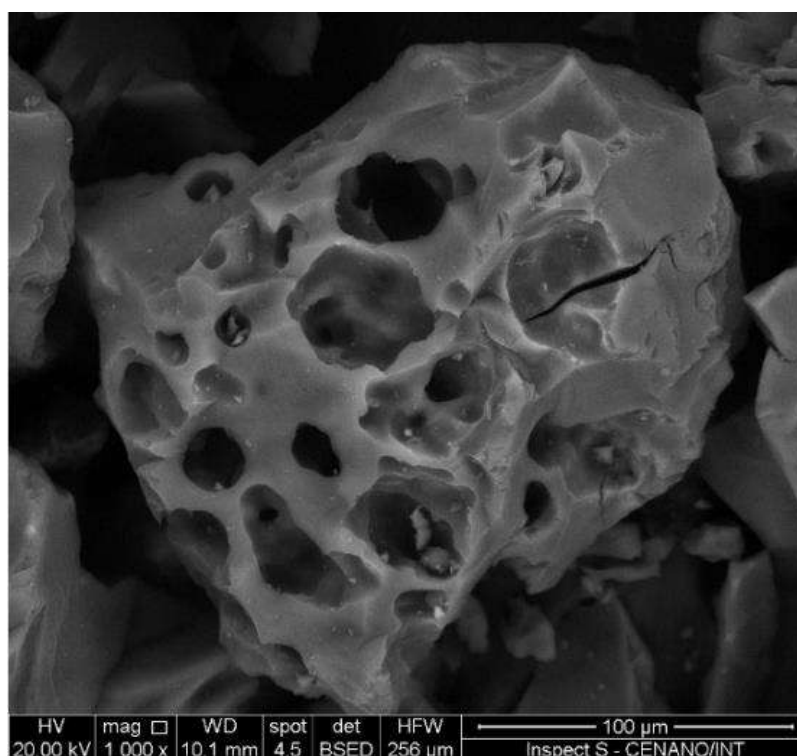


Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura do OAC G 3V com ampliação de 1000x.

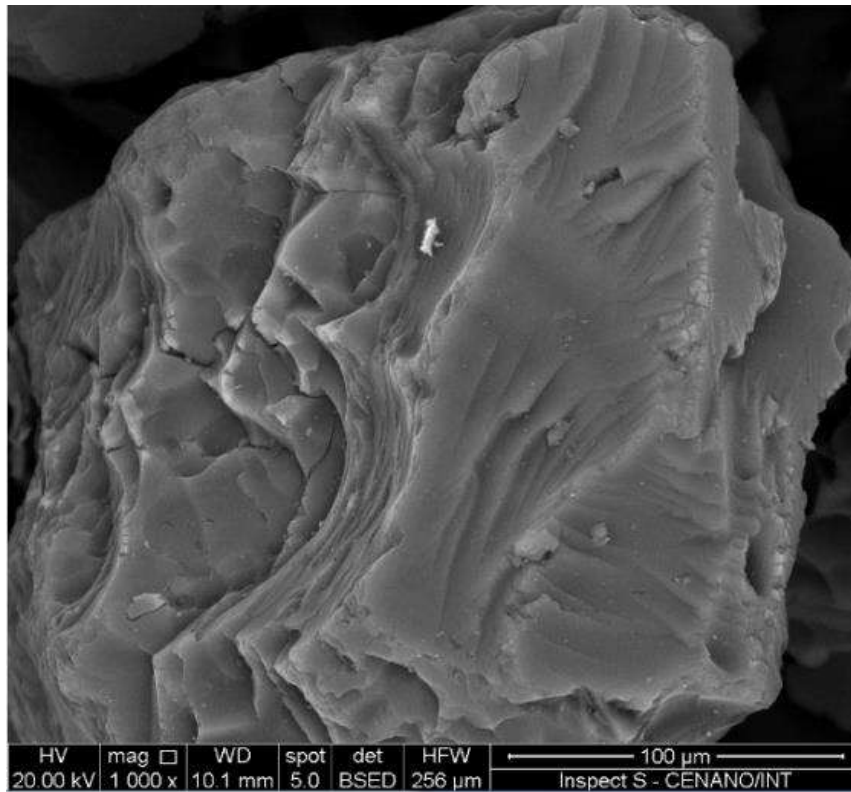


Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura do OAC G 3V com ampliação de 1000x.

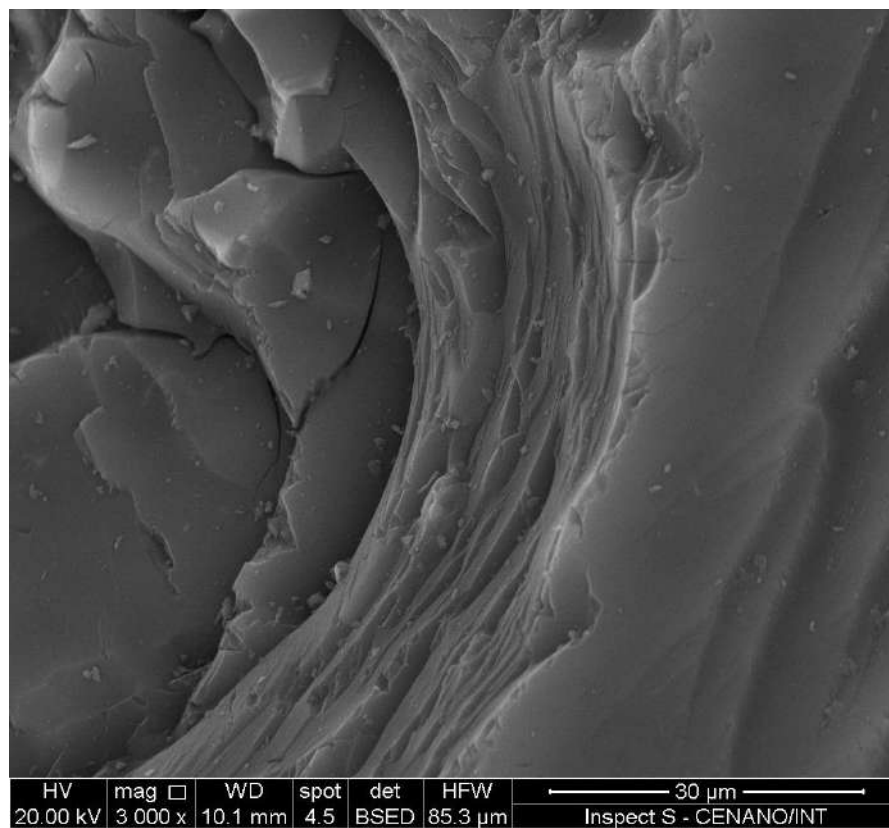


Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura da mesma região apresentada na Fig. 16 (OAC G 3V) com ampliação de 3000x.

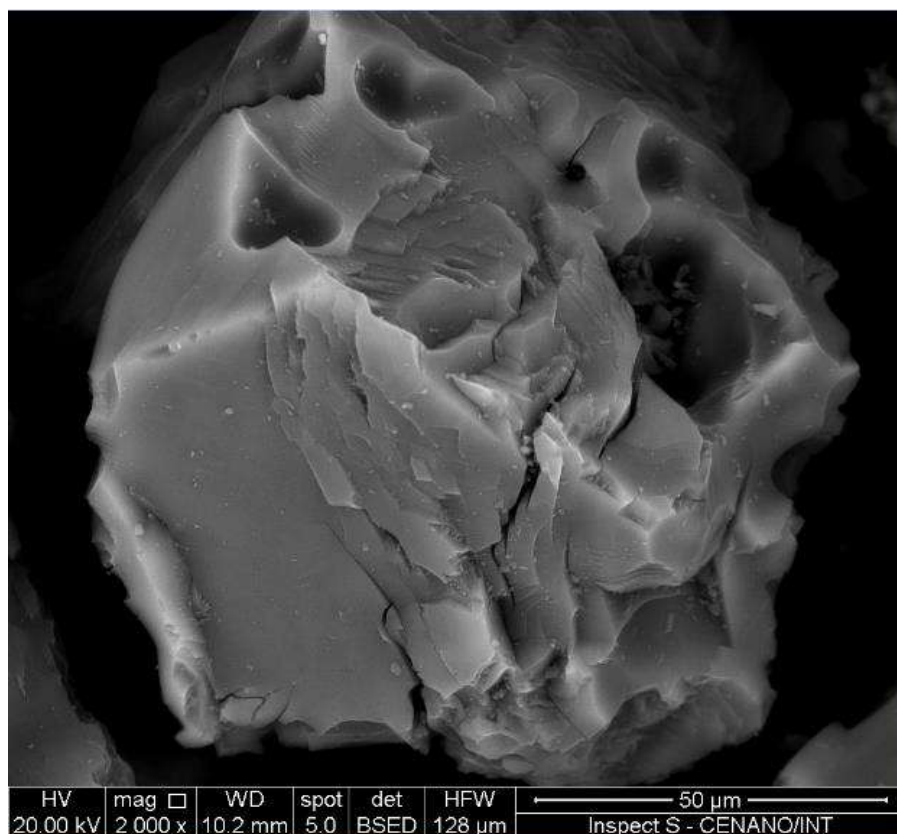


Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura do OAC G 3V com ampliação de 1000x.

Tabela 5 - Teor dos elementos no OAC G 3V obtido por EDS.

Elemento	Teor mássico (%) Fig. 16	Teor mássico (%) Fig. 17	Teor mássico (%) Fig. 19
C	64,9	70,6	81,8
O	4,4	8,9	3,3
P	19,6	12,9	11,1
V	10,5	7,2	3,5
Si	0,6	0,3	0,3
Ca	-	-	0,5

De acordo com FERREIRA NETO *et al.* (2017), a presença de espécies de vanádio promove uma desorganização na morfologia do suporte, sugerindo que o teor de complexos fosforados na superfície do suporte, como COPO_3 e CPO_3 , foram alterados devido à grande proximidade com os átomos de vanádio. Isso pode ser constatado pela heterogeneidade dos teores de carbono, oxigênio e fósforo encontrados. Além disso, assim como na literatura, também foi identificada a presença de elementos inorgânicos (Si e Ca), no entanto o teor de Si encontrado por Ferreira Neto *et al.* (2017) em seu catalisador é bem maior.

A Figura 20 apresenta o mapa de distribuição espacial dos elementos. Na região analisada, diferentemente das demais regiões analisadas anteriormente, a distribuição dos elementos se deu de forma homogênea. O carbono e o oxigênio apresentaram regiões com maior concentração. Este resultado corrobora os anteriores na medida que o catalisador como um todo não apresentou uniformidade entre as composições das regiões analisadas.

FERREIRA NETO *et al.* (2017), sugeriram, também, que a presença da fase ativa VPO pode ser encontrada através das microscopias eletrônicas de varredura pela identificação de estruturas do tipo 'sand-rose'. No entanto, não foi encontrado estruturas deste tipo no material analisado.

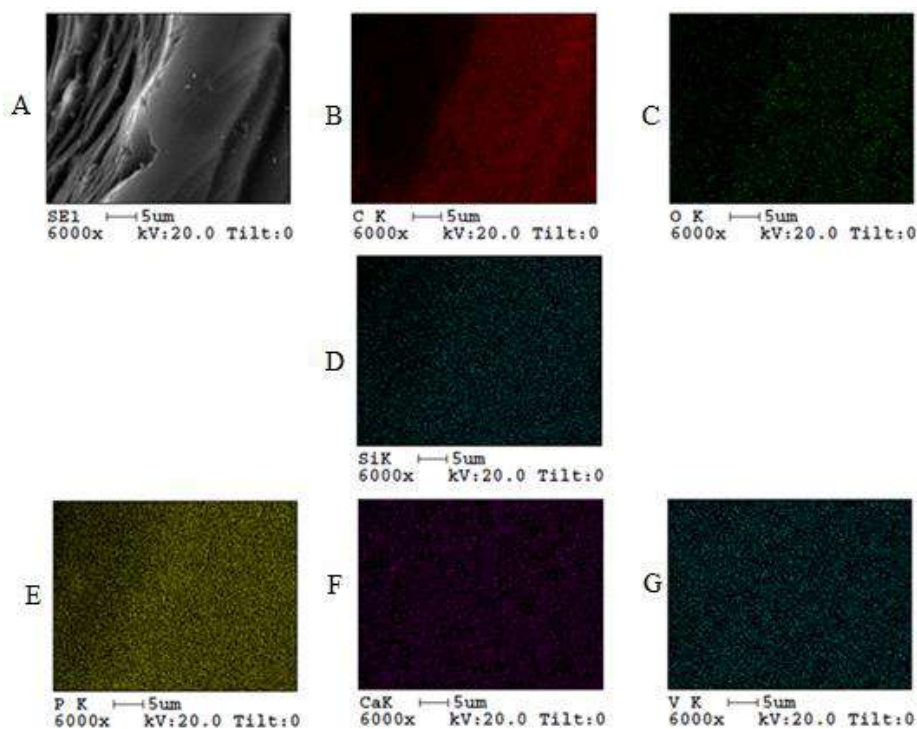


Figura 20 - Mapa de distribuição espacial dos elementos no OAC G 3V. A) Região na qual o EDS foi realizado. B) Distribuição do carbono. C) Distribuição do oxigênio. D) Distribuição do silício. E) Distribuição do fósforo. F) Distribuição do cálcio. G) Distribuição do vanádio.

V.6 – Reação de oxidação do propano

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados dos testes catalíticos realizados de acordo com a metodologia descrita anteriormente. O catalisador selecionado para os testes foi o OAC G 3V, pois este estava dentro de uma faixa definida de granulometria e apresentou uma porosidade mais desenvolvida.

A Figura 21 exibe a conversão do propano no teste catalítico. Os ensaios foram realizados em triplicata, assegurando a reprodutibilidade. Em todos os testes, após cerca de 2 horas de reação, o catalisador sofre desativação. O catalisador foi capaz de converter aproximadamente 30 % do propano, mesmo com recobrimento de vanádio bem abaixo da monocamada. Ao comparar com a literatura (Tabela 1), a conversão foi bastante similar, no entanto, o tempo que o catalisador levou para desativar foi consideravelmente menor que o obtido por GUERRERO-PÉREZ *et al.* (2012) e similar ao obtido por FERREIRA NETO *et al.* (2017). Testes em branco, nos quais foram utilizados apenas o suporte (carvão ativado) e carvão de silício, foram realizados e não houve conversão do propano, assim como não houve consumo de oxigênio.

O curto tempo de atividade do catalisador está diretamente relacionado com a interrupção no mecanismo reacional do tipo Mars-van Krevelen (MvK) (FERREIRA NETO *et al.*, 2017). Neste mecanismo, o oxigênio utilizado na oxidação é proveniente da estrutura do catalisador, à medida que o oxigênio injetado na reação tem como função reestabelecer o suporte (CARRERO *et al.*, 2014). Neste caso, ocorre uma fragilização do suporte que pode ser justificada pela presença de CO_x no produto final, o qual tem origem também na carbonização do mesmo.

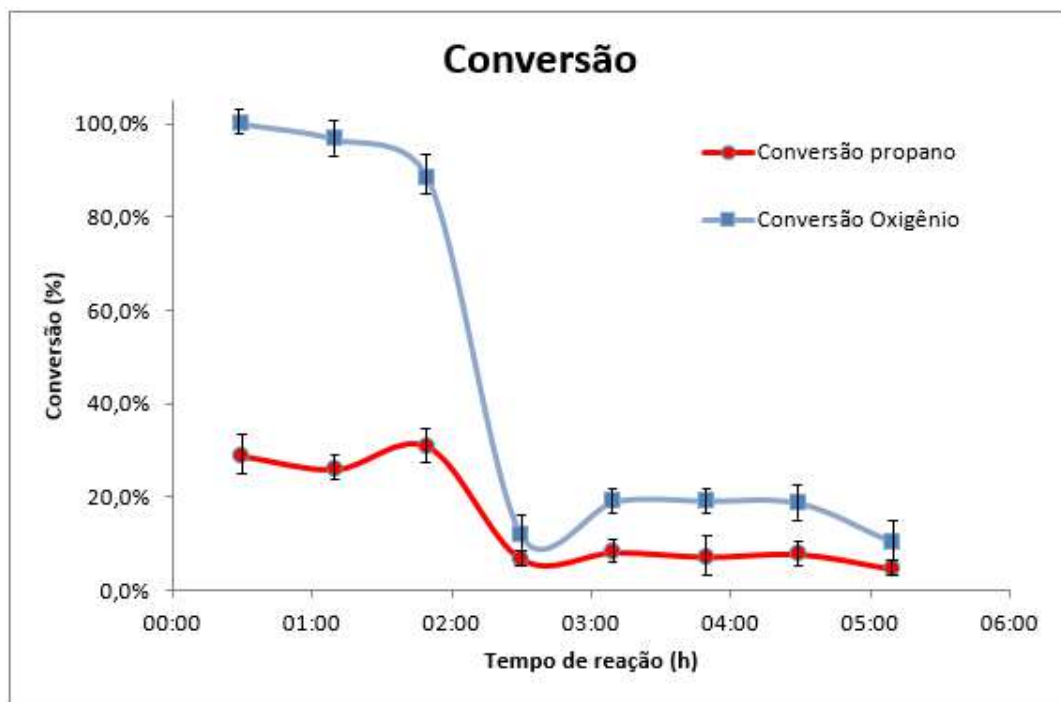


Figura 21 – Conversão do propano e consumo de oxigênio no teste catalítico 380 °C.

A seletividade é um parâmetro importante na avaliação de um teste catalítico, uma vez que representa o teor do seu produto de interesse dentre os produtos formados. Nos testes realizados, a seletividade em propeno variou entre 20 e 40%, no entanto, os produtos majoritários foram CO e CO₂.

Como o carvão ativado é composto primordialmente de carbono, a formação do CO_x pode ter origem na carbonização deste suporte, o que explica a perda de atividade devido ao colapso da estrutura do carvão e a descontinuidade do mecanismo reacional sugerido. A adição do vanádio, como observado pelo EDS, causa uma modificação na superfície do suporte, e favorece este efeito observado.

Por outro lado, a formação de CO_x pode estar associada aos sítios ácidos presentes na superfície do carvão ativado. Uma vez que o catalisador sintetizado possuía um baixo recobrimento de vanádio, para evitar o forte poder oxidante deste metal, o teor de sítios ácidos foi elevado, como proposto por GUERRERO PEREZ *et al.* (2011) e identificado na titulação de Bohem e no TPD-NH₃, de tal forma que impedia a dessorção do produto de interesse e permitia que este fosse oxidado completamente.

V.7 – Difração de raios X

A presença da fase ativa VPO na superfície do carvão ativado é o que confere atividade catalítica a este material. Com isso, com o intuito de identificar a presença desta fase foi realizada a difração de raios X no catalisador OAC G 3V antes e depois da reação. Como descrito por FERREIRA NETO *et al.* (2017), no difratograma do catalisador usado seria possível identificar a fase ativa pirofosfato de vanadila ($(VO)_2P_2O_7$), caso esta estivesse presente, em ângulos 2θ iguais a 17, 27, 28 e 29°.

A Figura 22 apresenta os difratogramas do catalisador antes e depois da reação. É possível perceber que o catalisador é amorfo antes da reação e após ser usado exibe apenas os picos referentes ao carbeto de silício, utilizado como inerte para evitar a formação de pontos quentes. Neste caso, não foi possível detectar no catalisador a fase VPO, por estar com teor de vanádio muito abaixo da monocamada. Além disso, diferentemente do observado na literatura (FERREIRA NETO *et al.*, 2017), a fase cristalina VPO, que se tornaria identificável após a reação, não foi observada, podendo estar abaixo do limite de detecção do equipamento.

Este resultado corrobora os resultados encontrados na microscopia eletrônica. A formação da fase ativa VPO não foi possível de ser detectada pelo uso de duas técnicas de caracterização.

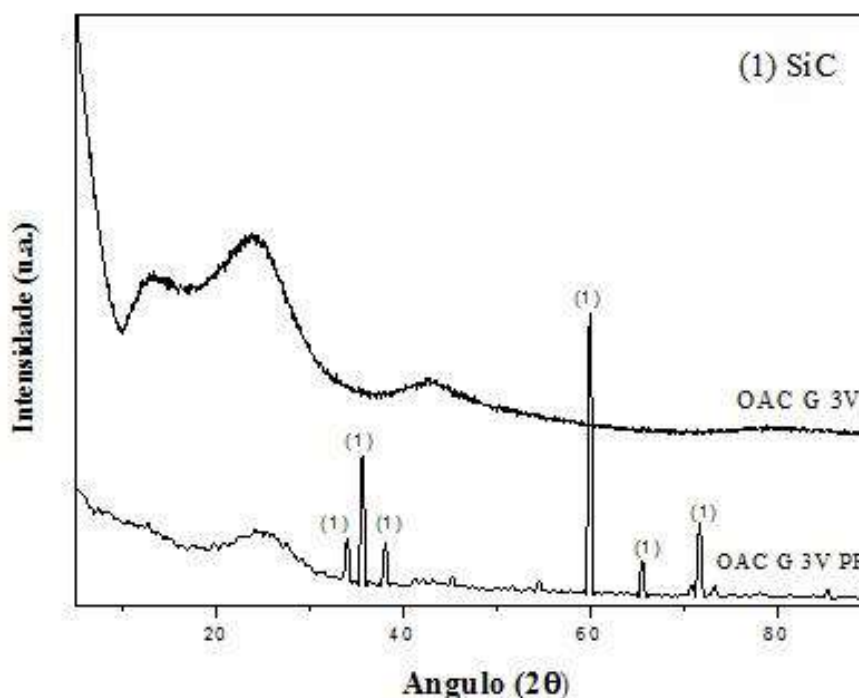


Figura 22 - Difratogramas do catalisador OAC G 3V antes e após a reação (OAC G 3V PR).

Capítulo VI – Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

A principal conclusão deste trabalho é que é possível sintetizar um carvão ativado com ácido fosfórico, a partir de casca de laranja, com uma meso e microporosidade desenvolvida e elevada área superficial (1563,93 m²/g). Além disso, como proposto por ROSAS *et al.* (2009), a ativação com ácido fosfórico conferiu ao carvão ativado elevada resistência térmica, devido à presença de grupos CPO₃ e COPO₃. Em trabalhos futuros, a identificação desses grupos poderá ser realizada por XPS.

O catalisador preparado, contendo espécies de vanádio suportado no carvão ativado, foi capaz de converter propano (30%), produzir propeno, CO e CO₂, sendo estes dois últimos os produtos principais. No entanto, a atividade catalítica foi mantida por um período muito curto (1~2h). A perda da atividade está associada à carbonização da estrutura do suporte catalítico. As mudanças observadas na superfície do catalisador, quanto a homogeneidade na composição, estão relacionadas com as interações entre o vanádio e a superfície do suporte, e foram responsáveis pela perda de estabilidade após a adição do metal. Como sugerido pela literatura, o fósforo presente no carvão ativado, a medida que a fase ativa VPO é formada, é, provavelmente, capturado pelo vanádio ao longo da reação. Com isso, este efeito favorece a desestabilização da estrutura do suporte.

A intensa formação de CO_x, por sua vez, está relacionada, além da carbonização do suporte, à acidez total do mesmo e do próprio catalisador. Por titulação de Bohem e TPD-NH₃ foi possível quantificar essa acidez e, comparando com a literatura, conclui-se que foi gerado um material de elevada acidez superficial, a qual é responsável por não permitir a dessorção dos intermediários, fazendo com que a oxidação completa ocorra.

O catalisador estudado mostrou-se promissor, uma vez que foi capaz de converter propano em propeno em temperaturas menores que as usuais para este tipo de reação. Essa característica favorece este catalisador do ponto de vista energético.

Por fim, vale ressaltar que os resultados obtidos neste trabalho estão em consonância com os encontrados na literatura bastante recente, e que novos estudos relacionados ao uso do carvão ativado como suporte catalítico para reações de oxidação estão sendo desenvolvidos, buscando avaliar outros parâmetros que justifiquem e permitam uma maior compreensão dos fenômenos observados até então. No momento, o foco principal está direcionado à questão da desativação.

Referências Bibliográficas

AL-GHAMDI, S.A.; DE LASA, H.I. Propylene production via propane oxidative dehydrogenation over VO_x/γ-Al₂O₃ catalyst, Fuel, v. 128, p. 120-140, 2014.

ANTUNES, A. Setores da Indústria Química Orgânica, Ed. E-papers, 2007.

ASTM International. Standard test method for carbono black – total and external área by nitrogen adsorption. Designation D6556-10.

BANDOSZ, T.J.; SERP, P.; FIGUEIREDO, J.L. Carbon materials for catalysis, John Wiley & Sons, p. 45-92, 2009.

BANSAL, R.P.; GOYA, M. Activated Carbon Adsorption, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005.

BOHEM, H.P. Surfaces oxides on carbono and their analysis a critical assessment, Carbon, v. 40, p. 145-149, 2002.

BÜCHEL, K.H.; MORETTO, H.H.; WODITSCH, P. Industrial inorganic chemistry, 2^a edição revisada, Wiley-VCH, 2000.

CAMERON CARBON. Disponível em www.cameroncarbon.com/documents/carbon_structure.pdf. Acessado em 11 de novembro de 2013.

CARRERO, C.A.; SCHLOEGL, R.; WACHS, I.E.; SCHOMAECKER, R. Critical literature review of the kinetics for the oxidative dehydrogenation of propane over well-defined supported vanadium oxide catalysts, ACS Catalysis, v. 4, p. 3357-3380, 2014.

DABROWSKI, A. Adv. Colloid Interface Sci., v. 93, p. 135–224, 2001.

DE COLA, P.L.; GLASER, R.; WEITKAMP, J. Non-Oxidative propane dehydrogenation over Pt-Zn-containing zeolites. Applied Catalysis, v. 306, p. 85-97, 2006.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2^a ed. São Carlos, Rima, 2005.

DONAU CARBON. Disponível em: <http://www.donau-carbon.com/Products-Solutions/Aktivkohle.aspx>. Acessado em 11 de novembro de 2013.

FERREIRA NETO, V.J.M.; COSTA, T.S.B.; MAGALHÃES, A.L.L.; GASPAR, A.B.; OLIVEIRA, P.G.P.; MENDES, F.M.T. Propane oxidation by vanadium supported on activated carbon from sugarcane straw, *Molecular Catalysis*, 2017.

GUERRERO-PÉREZ, M.O.; ROSAS, J.M.; LÓPEZ-MEDINA, R.; BANARES, M.A.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. Lignocellulosic-derived catalysts for the selective oxidation of propane, *Catalysis Communications*, v. 12, p. 989-992, 2011.

GUERRERO-PÉREZ, M.O.; ROSAS, J.M.; LÓPEZ-MEDINA, R.; BAÑARES, M.A.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. On the nature of surface vanadium oxide species on carbons, *Journal of physical chemistry C*, v. 116, p. 20396-20403, 2012.

HARRIS, P.J.F. *Critical Reviews in solid state and materials sciences*, v. 30, p. 235-253, 2005.

HERAUVILLE, V.M.T. Catalytic dehydrogenation of propane – Oxidative and non-oxidative dehydrogenation of propane. Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, 2012.

HESS, C.; SCHLOGL, R.; O'BRIEN, B.S.P.; KROTO, H.; CRAIGHEAD, H. Nanostructured Catalysts, *RSC Nanoscience & Nanotechnology*, Cambridge, p. 299-325, 2011.

JÄGER, H.; FROHS, W.; COLLIN, G.; VON STURM, F.; VOHLER, O.; NUTSCH, G. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Online)*, primeira publicação online: 15 JAN 2010.

LATE, L.; RUNDEREIM, J.I.; BLEKKAN, E.A. Selective combustion of hydrogen in the presence of hydrocarbons, Pt-based catalysts. *Applied Catalysis*, v. 262, p. 53-61, 2004.

LI, X.K.; JI, W.J.; ZHAO, J.; ZHANG, Z.; AU, C.T. Applied Catalysis A: General, v. 306, p. 8-16, 2006.

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books, 2006.

MAZZOCHIA, C.; TEMPESTI, E.; ABOUMRAD, C. Ep 0379433 A1, 1990.

MENDES, F.M.T.; MARQUES, A.C.C.; MENDONÇA, D.L.; OLIVEIRA, M.S.; MOUTTA, R.O.; FERREIRA-LEITÃO, V.S. High surface area activated carbon from sugar cane straw, Waste Biomass Valorization, v. 6, p. 433-440, 2015.

MENENDEZ-DIAZ, J.A.; MARTIN-GULLON, I.; BANDOSZ, T.J. Activated carbon surfaces in environmental remediation, Elsevier, The Netherlands, p. 1-47, 2006.

MITSUBISHI CHEMICAL TECHNO-RESEARCH, Global Supply and Demand of Petrochemical Products Relied on LPG as Feedstock. [http://www.lpgc.or.jp/corporate/information/program5 Japan2.pdf](http://www.lpgc.or.jp/corporate/information/program5%20Japan2.pdf). Acessado em Dezembro 2017.

MONTANÉ, D.; TORNÉ-FERNÁNDEZ, V.; FIERRO, V. Activated carbons from lignin: kinetic modelling of the pyrolysis of Kraft lignina activated with phosphoric acid, Chemical Engineering Journal, v. 106, p. 1-12, 2005.

NORIT. Disponível em http://www.norit.com/files/documents/Understanding_AC_rev2.pdf. Acessado em 6 de dezembro de 2017.

OTHMER, K.; BAKER, F.S.; MILLER, C.E.; REPIK, A.J. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5^a ed., Wiley, 2003.

ROSAS, J.M.; BEDIA, J.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. HEMP-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid, Fuel, v. 88, p. 19-26, 2009.

SCHEFFER, K. Activated Carbon 2014 Market update or...the Carbon Cosmos. Spotlight Water Conditioning and Purification. Waste Biomass Valor, v. 6, p. 433-440, 2015.

SCHOBERT, H. Chemistry of fossil fuels and biofuels, Cambridge University Press, 2013.

SNOEYINK, V. Adsorption of organic compounds. Em: LETTERMAN, R.D. Water quality & treatment: a handbook of community water supplies. New York: American Water Works Association and McGraw-Hill, p. 781-867, 1990.

SONTHEIMER, H.; CRITTENDEN, J.; SUMMERS, R.S. Activated carbon for water treatment, 2ª edição, Forschungstelle Engler-Bunte Institute, Karlsruhe University, Germany, 1988.

STEVENSON, M.K.; LECKIE, J.O.; ELIASSEN, R. Preparation and Evaluation of Activated Carbon Produced from Municipal Refuse, EPA Technical Report, v. 157, 1972.

THAPLIYAL, S.; DEO, G. Propane dehydrogenation over alumina supported chromia catalysts. Bulletin of the Catalysis Society of India, v. 2, p. 29-33, 2003.

THE FREEDONIA GROUP, Brazil Activated Carbon Market Outlook, 2016. <https://www.freedoniagroup.com/MyAccount/DisplayDocumentFormatted.aspx?DocumentId=671059&TransactionId=182854&DocumentType=IS>. Acessado em Dezembro 2017.

UNIVERSITY OF KENTUCKY, Center for Applied Energy Research. Disponível em: www.caer.uky.edu/carbon/history/carbonhistory.shtml. Acessado em: 03 de dezembro de 2017.

WACHS, I.E. Catalysis Science of supported vanadium oxide catalysts, Dalton Transactions, v. 42, p. 11762-11769, 2013.