

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**REDUÇÃO DE ÓXIDO NÍTRICO USANDO MATERIAIS
CARBONOSOS OBTIDOS DE TURFA**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Doutor em
Engenharia Química

Emerson Léo Schultz

Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José
Co-orientadora: Profa. Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Florianópolis, Março de 2005.

Aos meus pais,
Rolando e Hilda

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio e compreensão durante esse período.

Ao Prof. Humberto Jorge José pela orientação e pela oportunidade de realizar esse trabalho.

À Profa. Regina F. P. M. Moreira pela co-orientação, bem como ao apoio dado durante a realização desse trabalho.

Ao Prof. Wido H. Schreiner, responsável pelo Laboratório de Superfície e Interface, do Departamento de Física - Universidade Federal do Paraná, ao técnico João Jorge Klein e ao bolsista Cássio pela realização das análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).

Ao Dr. José Luciano Soares por ter disponibilizado o *software* para realização da modelagem matemática.

Aos alunos de Iniciação Científica Silvia Layara Floriani e Gustavo Luis Casarin pelo apoio durante a realização dos experimentos.

Aos colegas do Laboratório, em especial à Andréia, Karine e Roseli, e da pós-graduação.

Ao Edivilson, secretário da pós-graduação, pelo profissionalismo.

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina e seus professores, que disponibilizaram as condições necessárias para o desenvolvimento e conclusão desse trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro.

E a todas as pessoas que contribuíram para realização e conclusão desse trabalho.

ÍNDICE

Lista de Figuras	vi	
Lista de Tabelas	x	
Simbologia	xiii	
Resumo	xvi	
Abstract	xvii	
1	Introdução	1
2	Objetivos	3
3	Revisão Bibliográfica	4
3.1	<i>Química Atmosférica</i>	4
3.1.1	Nitrogênio e Compostos Nitrogenados	4
3.2	<i>Poluentes Atmosféricos</i>	5
3.2.1	Monóxido de Carbono	7
3.2.2	Dióxido de Carbono	8
3.2.3	Material Particulado	9
3.2.4	Óxidos de Enxofre	10
3.2.5	Compostos Orgânicos Voláteis	10
3.2.6	NO _x – Óxido Nítrico e Dióxido de Nitrogênio	11
3.2.6.1	Formação de NO em Processos de Combustão	13
3.3	<i>Controle das Emissões de NO_x em Fontes Estacionárias</i>	18
3.3.1	Modificações no Processo de Combustão	18
3.3.2	Tratamentos Pós-combustão	19
3.4	<i>Redução de NO com Materiais Carbonosos</i>	22
3.4.1	Adsorção	22
3.4.2	Materiais Carbonosos	31
3.4.2.1	Química Superficial	32
3.4.2.2	Caracterização da Estrutura Porosa	38
3.4.2.3	Carvões Ativados	39
3.4.2.4	Turfa	41
3.4.2.5	Pirólise da Turfa	42
3.4.2.6	Carvão Ativado de Turfa	44
3.4.3	Mecanismo da Reação NO-C	45
3.4.3.1	Adsorção de NO	46
3.4.3.2	Reação de Gaseificação	48

3.4.4	Cinética da Reação NO-C	51
3.4.5	Reação NO-C Catalisada	54
4	Parte Experimental	58
4.1	Preparação dos Materiais Carbonosos	58
4.2	Caracterização dos Materiais Carbonosos	60
4.3	Experimentos de Redução de Óxido Nítrico	62
4.3.1	Reagentes	62
4.3.2	Sistema Experimental	62
4.3.3	Análise dos Produtos	63
4.3.4	Operação do Sistema	63
4.4	Experimentos de Adsorção de Óxido Nítrico	64
4.4.1	Materiais	64
4.4.2	Sistema Experimental	65
4.4.3	Modelagem Matemática das Curvas de Ruptura	66
5	Resultados e Discussão	67
5.1	<i>Caracterização dos Materiais Carbonosos</i>	67
5.2	<i>Adsorção de NO</i>	75
5.3	<i>Cinética da Reação NO-C</i>	83
5.3.1	Cinética da Reação NO-C Não-catalisada	83
5.3.2	Cinética da Reação NO-C Catalisada	95
5.4	<i>Mecanismo da Reação NO-C</i>	98
5.4.1	Mecanismo da Reação NO-C Não-catalisada	98
5.4.2	Mecanismo da Reação NO-C Catalisada	106
6	Conclusões	115
7	Sugestões	117
8	Referências Bibliográficas	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	- efeitos provocados pela emissão de compostos nitrogenados ao meio ambiente e à saúde (USEPA, 2002).....	6
Figura 3.2	- um esquema simplificado para representar as reações do nitrogênio contido no carvão (Jones <i>et al.</i> , 1999).....	15
Figura 3.3	- unidade de redução seletiva catalítica (RCS) (Nakajima & Hamada, 1996).....	21
Figura 3.4	- curva de ruptura (Rodrigues & Dias, 2004).....	25
Figura 3.5	- representação de um degrau de concentração na entrada de uma coluna de leito fixo com a correspondente curva de ruptura (Rodrigues & Dias, 2004).....	26
Figura 3.6	- grupos funcionais oxigenados ácidos e básicos em superfícies carbonáceas (Montes-Morán <i>et al.</i> , 2004).....	33
Figura 3.7	- representação esquemática dos complexos superficiais nitrogenados mais freqüentemente encontrados nos materiais carbonosos (László <i>et al.</i> , 2001).....	34
Figura 3.8	- modelos para transferência de elétron com materiais carbonosos com átomos de nitrogênio substituindo átomos de carbono, para O ₂ e NO adsorvidos (as linhas verticais simbolizam a superfície do material carbonoso.) (Matzner & Boehm, 1998).....	50
Figura 4.1	- reator tubular de aço 310 S, usado no processo de ativação.....	59
Figura 4.2	- sistema experimental usado para realização das reações de redução de óxido nítrico.....	63

Figura 4.3	- sistema experimental para medida das curvas de ruptura.....	65
Figura 5.1	- curvas de adsorção e dessorção de N ₂ para TP600, TP700 e TP800.....	69
Figura 5.2	- curvas de adsorção e dessorção de N ₂ para TA10, TA20 e TA32.....	69
Figura 5.3	- gráfico DR dos coques TP600, TP700 e TP800.....	70
Figura 5.4	- gráfico DR dos carvões ativados TA10, TA20 e TA32.....	71
Figura 5.5	- distribuição do tamanho dos microporos dos coques TP600, TP700 e TP800.....	71
Figura 5.6	- distribuição do tamanho dos microporos dos carvões ativados TA10, TA20 e TA32.....	72
Figura 5.7	- variação da área superficial durante a reação de gaseificação com vapor de água (processo de ativação).	74
Figura 5.8	- curvas de rupturas de NO no coque TP600 (P= 0,987 atm).....	76
Figura 5.9	- curvas de rupturas de NO no coque TP700 (P = 0,987 atm).....	76
Figura 5.10	- curvas de rupturas de NO no coque TP800 (P = 0,987 atm).....	77
Figura 5.11	- curvas de rupturas de NO no coque TP800Cu (P = 0,987 atm).....	77
Figura 5.12	- isotermas de adsorção de NO para o TP600.....	79
Figura 5.13	- isotermas de adsorção de NO para o TP700.....	80
Figura 5.14	- isotermas de adsorção de NO para o TP800.....	80
Figura 5.15	- isotermas de adsorção de NO para o TP800Cu.....	81
Figura 5.16	- constantes de equilíbrio de adsorção relacionadas com a temperatura através da linearização da equação de van't Hoff (pontos: dados experimentais, retas: linearização dos dados experimentais).....	82

Figura 5.17	concentração relativa dos gases de saída do reator, em diferentes temperaturas e pressão parcial de NO de 0,05 atm, para o coque TP600.....	84
Figura 5.18	- conversão de NO com o tempo de reação para TP600, a diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm....	85
Figura 5.19	- conversão de NO com o tempo de reação para TP700, a diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm....	85
Figura 5.20	- conversão de NO com o tempo de reação para TP800, a diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm....	86
Figura 5.21	- conversão de NO com o tempo de reação para TA10, a diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm....	86
Figura 5.22	- conversão de NO com o tempo de reação para TA20, a diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm....	87
Figura 5.23	- conversão de NO com o tempo de reação para TA32, a diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm....	87
Figura 5.24	- conversão de NO com o tempo de reação para Norit, a diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm....	88
Figura 5.25	- reatividade dos materiais carbonosos em função do teor de nitrogênio.....	92
Figura 5.26	- diagrama de Arrhenius dos materiais carbonosos.....	93
Figura 5.27	- conversão de NO com o tempo de reação para TP800Cu, a diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm	95
Figura 5.28	- conversão de NO com o tempo de reação para TP800Ni, a diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm.....	95
Figura 5.29	- diagrama de Arrhenius do TP800Ni, TP800Cu e TP800.....	96
Figura 5.30	- balanço de massa do nitrogênio e do oxigênio durante a reação de NO com o coque TP800, na temperatura de 450°C.....	98
Figura 5.31	- espectro XPS do TP800, na faixa de 0 a 1100 eV.....	100
Figura 5.32	- espectro XPS (C 1s) do TP800.....	102

Figura 5.33	- espectro XPS (O 1s) do TP800.....	103
Figura 5.34	- espectro XPS (N 1s) do TP800.....	105
Figura 5.35	- balanço de massa do nitrogênio e do oxigênio durante a reação de NO com o coque TP800Cu, na temperatura de 450°C.....	107
Figura 5.36	- espectro XPS (C 1s) do TP800Cu.....	109
Figura 5.37	- espectro XPS (O 1s) do TP800Cu.....	110
Figura 5.38	- espectro XPS (N 1s) do TP800Cu.....	111
Figura 5.39	- espectro XPS (Cu 2p) do TP800Cu.....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	- modelos para isothermas de adsorção.....	24
Tabela 3.2	- dados de grupos funcionais ácidos e básicos [meq/100g] obtidos por Szymanski <i>et al.</i> (2004) ^A e Domingo-García <i>et al.</i> (2002) ^B	35
Tabela 3.3	- energia eletrônica das ligações de carbono – espectro C 1s (eV).....	36
Tabela 3.4	- energia eletrônica das ligações de carbono-oxigênio – espectro O 1s (eV).....	36
Tabela 3.5	- energia eletrônica de ligações do oxigênio – espectro O 1s. Fonte: NIST XPS Database, 2004.....	37
Tabela 3.6	- energia eletrônica de ligação dos complexos nitrogenados – espectro N 1s (eV).....	37
Tabela 3.7	- energia eletrônica das ligações do cobre – espectro Cu 2p3/2. Fonte: NIST XPS Database, 2004.....	38
Tabela 4.1	- carvões ativados obtidos do coque TP800.....	58
Tabela 4.2	- densidades do coque pirolisado a 855°C (GC = 0,0%) e carvões ativados obtidos desse coque em diferentes níveis de conversão (Youssef <i>et al.</i> , 1976, citado por Mahajan & Walker Jr., 1978).....	61
Tabela 4.3	- concentrações de NO empregadas nos experimentos de adsorção.....	66
Tabela 5.1	- caracterização química da turfa bruta, dos coques e dos carvões ativados.....	67
Tabela 5.2	- caracterização física dos coques e carvões ativados.....	73
Tabela 5.3	- teores de cobre e níquel dos coques TP800Cu e TP800Ni.....	75

Tabela 5.4	- parâmetros usados na modelagem matemática para o coque TP700, na pressão de 0,987 atm.....	78
Tabela 5.5	- erro relativo, em valores absolutos, entre os dados experimentais das curvas de ruptura da adsorção de NO, obtidos a pressão de 0,987 atm, e a modelagem matemática.....	79
Tabela 5.6	- quantidade de NO adsorvido, a 25°C, na concentração de NO na fase fluida (C_0) de 4,0 mmol·L ⁻¹	81
Tabela 5.7	- energia de ativação e fator de frequência da redução de NO com os materiais carbonosos estudados.....	82
Tabela 5.8	- constante de equilíbrio e entalpia de adsorção de NO nos diferentes materiais carbonosos.....	90
Tabela 5.9	- constantes das velocidades de reação do NO [mol·g ⁻¹ ·min ⁻¹ ·atm ⁻¹] para os diversos materiais carbonosos, calculadas pela equação (5.4).....	94
Tabela 5.10	- energia de ativação, fator de frequência e velocidade específica k da redução de NO com os coques TP800, TP800Cu e TP800Ni.....	96
Tabela 5.11	- composição química superficial do TP800 e TP800Cu frescos, após adsorção de NO e após a reação com NO....	100
Tabela 5.12	- concentrações dos diferentes tipos de ligações do carbono encontradas no TP800, TP800Ads e TP800Rea....	102
Tabela 5.13	- concentrações dos diferentes tipos de ligações do oxigênio encontradas no TP800, TP800Ads e TP800Rea...	104
Tabela 5.14	- concentrações dos grupos nitrogenados encontrados no TP800, TP800Ads e TP800Rea.....	105
Tabela 5.15	- composição química superficial do TP800Cu fresco, após adsorção de NO e após a reação com NO.....	108

Tabela 5.16	- concentrações dos diferentes tipos de ligações do carbono encontradas no TP800Cu, TP800CuAds e TP800CuRea.....	109
Tabela 5.17	- concentrações dos diferentes tipos de ligações do oxigênio encontradas no TP800Cu, TP800CuAds e TP800CuRea.....	110
Tabela 5.18	- concentrações dos grupos nitrogenados encontrados no TP800Cu, TP800CuAds e TP800CuRea.....	112
Tabela 5.19	- concentrações superficiais das diferentes formas químicas do cobre encontradas no TP800Cu, TP800CuAds e TP800CuRea.....	113

SIMBOLOGIA

a	Área superficial externa por unidade de volume da partícula [m^{-1}]
ASA	Área superficial ativa [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]
b	Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir [kPa]
C	Concentração total molar na fase fluida (todas espécies) [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
C_0	Concentração molar na fase fluida na entrada do processo [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
C_1	Concentração molar na fase fluída na saída do processo [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
C_C	Concentração de sítios ativos disponíveis [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]
C_i	Concentração molar da espécie i na fase fluida [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
C_p	Concentração molar na fase fluida dentro da partícula adsorvente [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
d_p	Diâmetro da partícula [cm]
D	Difusividade [$\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$]
D_{ax}	Coeficiente de dispersão axial [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
D_K	Difusividade de Knudsen [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
D_m	Difusividade molecular [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
D_{pe}	Difusividade nos poros [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
E_a	Energia de ativação [$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$]
E_0	Energia de adsorção [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
F_{NO_0}	Fluxo de NO na alimentação [$\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$]
GC	Grau de conversão
$-\Delta H$	Energia de adsorção [$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$]
k_1	Constante da velocidade da reação (1) do mecanismo de Zeldovich [$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
k_2	Constante da velocidade da reação (2) do mecanismo de Zeldovich [$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
k_3	Constante da velocidade da reação (3) do mecanismo de Zeldovich [$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
k_0	Fator de frequência [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$]

k	Constante da velocidade da reação [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$]
K'	Constante de equilíbrio da lei de Henry (isoterma linear) [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$]
K_F	Constante de transferência de massa no filme [$\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$]
K_{Fr}	Parâmetro semi-empírico da isoterma de Freundlich [$\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$]
K_{NO}	Constante de equilíbrio da adsorção de NO na superfície do material carbonoso (expressão de Langmuir-Hinshelwood) [atm^{-1}]
K_S	Constante de transferência da massa no interior da partícula (LDF) [min^{-1}]
L	comprimento [cm]
L_C	Comprimento do leito [cm]
L_m	largura dos microporos [nm]
m_i	Massa inicial [g]
m_f	Massa final [g]
M_i	Massas moleculares [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
n	Ordem da reação
P	Pressão total [kPa]
Pe	Número de Peclet
q	Quantidade adsorvida [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]
q_m	Máxima capacidade de adsorção na cobertura da monocamada [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]
\bar{q}	Quantidade adsorvida média no adsorvente [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]
q^*	Concentração de equilíbrio na fase sólida [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]
Q	Vazão volumétrica [$\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$]
r	Coordenada radial da partícula do sólido [cm]
r_{NO}	Velocidade de redução do NO [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$]
r_p	Raio da partícula adsorvente [cm]
r_{poro}	Raio do poro [cm]
R	Constante universal dos gases [$1,987 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
Re	Número de Reynolds, $\rho\cdot v\cdot L/\mu$
S^*	Sítio catalítico superficial

Sc	Número de Schmidt, $\mu/\rho \cdot D_m$
Sh	Número de Sherwood, $K_F \cdot d_{eq}/D_m$
t	Tempo [min]
t_{bp}	Tempo de quebra (breakpoint) [min]
t_{st}	Tempo estequiométrico para as curvas de ruptura [min]
T	Temperatura absoluta [K]
u	Velocidade superficial axial [$\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$]
v	Velocidade intersticial axial [$\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$]
V	Volume do leito [L]
W	Massa de carbono na amostra [g].
W_0	Volume de microporos [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]
x	Coordenada axial adimensional
X_i	Conversão da espécie i
z	Coordenada axial no leito [cm]

Letras Gregas

γ_i	Constante para o cálculo de D_{ax}
ε	Porosidade do leito
ε_p	Porosidade do adsorvente
θ	Tempo adimensional
θ_{so}	Fração dos sítios ativos ocupados
ρ_{Ad}	densidade do leito adsorvente
σ_{AB}	Diâmetro de colisão de Lennard-Jones [Angstrom]
τ	Tempo espacial [min]
τ_p	Tortuosidade
$\Omega_{D_{AB}}$	Integral de colisão do potencial de Lennard-Jones

Resumo

Materiais carbonosos podem ser usados para redução de NO, em condições operacionais adequadas, produzindo N₂ e CO₂. A adsorção do NO é a primeira etapa do mecanismo dessa reação. Outras etapas do mecanismo englobam reações superficiais e a liberação dos produtos.

Os materiais carbonosos usados nesse trabalho foram coques e carvões ativados de turfa, e um carvão ativado comercial (Norit). Os coques foram preparados através de pirólise, a 600°C, 700°C e 800°C, denominados de TP600, TP700 e TP800, respectivamente. O TP800 foi impregnado com cobre (TP800Cu) e níquel (TP800Ni). Os carvões ativados foram preparados com vapor de água a partir do TP800, e denominados de TA10, TA20 e TA32, conforme o grau de oxidação.

A adsorção de NO foi realizada com os coques TP600, TP700, TP800 e TP800Cu, nas temperaturas de 25°C, 45°C, 65°C e 85°C. O coque TP800Cu apresentou a maior capacidade de adsorção de NO. As isotermas apresentaram comportamento linear. A adsorção é do tipo física, com calores de adsorção menores que 4,8 kcal·mol⁻¹. Um modelo matemático para as curvas de ruptura foi proposto o qual se ajustou satisfatoriamente aos dados do TP700, TP800 e TP800Cu, enquanto para o TP600 ocorreram desvios maiores.

A reação de redução foi realizada nas temperaturas de 300°C, 350°C, 400°C e 450°C, com todos os materiais preparados. A reatividade dos materiais para reação de redução de NO seguiu essa ordem: TP600>TP700>TA10>TP800>TA20=TA32>Norit. As cinzas dos materiais preparados possuem ferro e potássio, catalisadores para reação NO-C, mas a reatividade não varia com os teores de cinzas desses materiais. Os materiais com maior teor de nitrogênio apresentaram a maior reatividade. A energia de ativação variou entre 6,31 kcal·mol⁻¹ e 7,62 kcal·mol⁻¹. Os materiais preparados de turfa mostraram resultados muito promissores para reação NO-C. Os resultados dos balanços de massa de nitrogênio e oxigênio e das análises de XPS mostraram que o mecanismo da reação NO-C engloba a quimissorção dissociativa de NO, a liberação de nitrogênio através da reação de NO com complexos nitrogenados e a formação de CO₂ a partir de complexos oxigenados.

O efeito catalítico do cobre e níquel é observado a partir de 350°C, sendo que o cobre apresentou maior atividade para redução de NO. TP800Cu e TP800Ni apresentaram valores de energia de ativação maiores que o TP800, indicando que Cu e Ni foram depositados sobre sítios catalíticos de K e Fe. O NO deve quimissorver não-dissociativamente com o Cu, sendo transferido para o carbono, formando complexos oxigenados e nitrogenados, responsáveis pela formação de CO₂ e N₂, respectivamente.

Abstract

Carbonaceous materials can be used for the reduction of NO, under suitable operating conditions, producing N₂ and CO₂. The NO adsorption is the first step of the reaction mechanism. Other steps are surface reactions and the formation of the products.

The carbonaceous materials used in the NO-C reaction were cokes and activated carbons obtained from peat, and a commercial activated carbon (Norit). The cokes were prepared through pyrolysis at 600°C, 700°C and 800°C, designated as TP600, TP700 and TP800, respectively. TP800 was impregnated with copper (TP800Cu) and nickel (TP800Ni). The activated carbons were prepared from TP800 by steam activation, and designated as TA10, TA20 and TA32, according to the oxidation degree.

NO adsorption was studied with cokes TP600, TP700, TP800 and TP800Cu, at 25°C, 45°C, 65°C and 85°C. TP800Cu presented the highest NO adsorption capacity. Equilibrium isotherms showed a linear behaviour. The NO adsorption on these materials presents a physical character, the enthalpy of adsorption being less than 4.8 kcal·mol⁻¹. A mathematical model to describe the breakthrough curves was applied to the experimental data, which provided satisfactory results for the data from TP700, TP800 and TP800Cu, while for TP600 the results showed larger errors.

The NO-C reactions were carried out at 300°C, 350°C, 400°C and 450°C with all the carbonaceous materials prepared. The reactivity of the materials followed this order: TP600>TP700>TA10>TP800>TA20=TA32>Norit. The mineral matter (ashes) of the prepared materials has iron and potassium, catalysts for the NO-C reaction, but the reactivity doesn't have relation with the ash content. The materials with the highest nitrogen content showed the highest reactivity. The activation energy is in the range of 6.31 kcal·mol⁻¹ and 7.62 kcal·mol⁻¹. The materials prepared from peat showed good results for the NO-C reaction. The results of the oxygen and nitrogen balances, and the XPS analyses showed that the reaction mechanism includes the dissociative chemisorption of NO, the formation of N₂ by the reaction of NO with nitrogen complexes and the formation of CO₂ from the oxygen complexes.

The catalytic effect of copper and nickel was observed between 350°C and 450°C. Copper showed the highest activity. TP800Cu and TP800Ni showed values of activation energy higher than TP800, what indicates that Cu and Ni were deposited on the catalytic sites of K and Fe. The NO adsorption on Cu is a non-dissociative chemisorption, being NO transferred to the carbon with the formation of oxygen and nitrogen complexes, which are responsible by the formation of CO₂ and N₂, respectively.

1 Introdução

Energia é essencial para o bem estar econômico e social. Proporciona conforto pessoal e mobilidade, sendo fundamental para a produção da maior parte da riqueza industrial e comercial. Os processos de combustão são amplamente empregados para produção de energia, tanto em aplicações móveis como em estacionárias. Entretanto, esses processos também produzem diversos gases poluentes, como óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), compostos orgânicos voláteis (COV), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e outros. Assim, os processos de combustão são os principais responsáveis pela poluição atmosférica, contribuindo para as alterações climáticas, degradação do patrimônio edificado e causando efeitos nocivos para a saúde (AEA, 2001).

Os óxidos de nitrogênio têm recebido atenção crescente, pois são responsáveis, juntamente com os óxidos de enxofre, pela deposição ácida (USEPA, 2002) e, em conjunto com os compostos orgânicos voláteis, pela formação de ozônio na troposfera (Segers, 2002). No Brasil, a deposição ácida pode ser detectada em diversos pontos do território nacional, especialmente em Santa Catarina e São Paulo (Moreira, 1994, Tresmondi, 2003).

O óxido nítrico, NO, é a espécie dominante de NO_x nos gases de exaustão (aproximadamente 90%). Por isso, as técnicas utilizadas para diminuir a emissão dos óxidos de nitrogênio estão focadas no óxido nítrico. Essas técnicas podem ser classificadas como: modificações no processo de combustão, modificações no combustível e tratamentos pós-combustão. Nesse último caso, os principais processos são:

- redução catalítica seletiva (RCS) de NO_x com amônia;
- redução não catalítica seletiva (RNCS) de NO_x com amônia;
- decomposição catalítica de NO.

Uma alternativa a estes processos é o emprego de materiais carbonosos como redutores do NO, que tem sido considerada uma solução adequada devido às propriedades únicas desses materiais, como o seu baixo custo e a

eliminação de agentes redutores gasosos. A reação NO-carbono é uma reação de gaseificação que envolve processos de quimissorção, com a formação de complexos superficiais. A identificação desses complexos é importante para entender o mecanismo de redução (García *et al.*, 2004, Illán-Gómez *et al.*, 1996). Além disso, o comportamento dos materiais carbonosos na adsorção de NO pode fornecer informações importantes sobre a interação NO-C.

Para que o processo seja competitivo com o processo RCS, a temperatura de redução deve ser diminuída. Muitos catalisadores têm sido explorados para reduzir a temperatura da reação de NO com carbono. O efeito catalítico de potássio (Bueno-López *et al.*, 2002a) e metais de transição (Fe, Co, Ni e Cu) (Illán-Gómez *et al.*, 1999), cálcio (Zhao *et al.*, 2002), vanádio (Lázaro *et al.*, 2003) e catalisadores bimetálicos (Illán-Gómez *et al.*, 2001) tem sido estudado. Os resultados indicam que a redução de NO com carbono pode ser realizada até a 250°C (Illán-Gómez *et al.*, 2001).

2 Objetivos

2.1 Objetivo Principal

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a reação NO-C, usando materiais carbonosos obtidos de turfa e um carvão ativado comercial, como forma de tratamento pós-combustão para o controle de emissões de NO_x.

2.2 Objetivos Específicos

- Preparar coques e carvões ativados a partir de turfa, os quais serão usados na reação NO-C.
- Impregnar um dos materiais carbonosos com metais catalisadores da reação NO-C, para diminuir a temperatura dessa reação.
- Caracterizar a estrutura porosa e as propriedades químicas dos coques e carvões ativados, para correlacionar essas propriedades com o comportamento desses materiais durante a reação NO-C.
- Determinar os parâmetros de transferência de massa da adsorção de NO com os materiais carbonosos preparados.
- Determinar os parâmetros cinéticos da redução de NO com os materiais carbonosos produzidos.
- Verificar a formação de complexos superficiais nos materiais carbonosos, que auxiliem a compreensão do mecanismo dessa reação.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Química Atmosférica

A atmosfera é um sistema dinâmico, com seus constituintes gasosos continuamente sendo trocados com a vegetação, os oceanos e organismos biológicos. Os chamados ciclos dos gases atmosféricos envolvem um número de processos físicos e químicos na própria atmosfera, atividade biológica, exalação vulcânica, decaimento radiativo e atividades humanas. Gases são removidos da atmosfera através de reações químicas, atividade biológica, processos físicos (tais como a formação de partículas) e deposição e absorção pelos oceanos e pela terra. O tempo de vida médio de um gás introduzido na atmosfera pode variar de segundos até milhares de anos dependendo da efetividade do processo de remoção (Seinfeld & Pandis, 1998).

Mais de 99,9% das moléculas que constituem a atmosfera terrestre são de nitrogênio, oxigênio, e dos gases nobres (principalmente argônio), se a quantidade altamente variável do vapor de água é ignorada. Esses 99,9% têm estado presentes e estáveis quimicamente em um nível praticamente constante pelas últimas centenas de milhões de anos. Os gases restantes, que aparecem em pequenas quantidades, possuem uma função muito importante no balanço radiativo da terra e nas propriedades químicas da atmosfera. A quantidade desses gases tem variado rápida e excepcionalmente nos últimos dois séculos, causando problemas ambientais em várias regiões do mundo (Graedel & Crutzen, 1995).

3.1.1 Nitrogênio e Compostos Nitrogenados

Nitrogênio, o elemento mais abundante no ar, é essencial para a vida das plantas e dos animais. Historicamente, o gás nitrogênio tem persistido em um estado de equilíbrio no ar, resultado de um ciclo de nitrogênio que abrange

o ar, água, plantas, animais e solos. Entretanto, atividades humanas como geração de energia elétrica, atividades industriais, transporte e agricultura têm desregulado esse balanço (USEPA, 2002).

Espécies traços que contém nitrogênio e que estão presentes na atmosfera são: óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2), ácido nítrico (HNO_3) e amônia (NH_3). O primeiro destes, óxido nitroso (N_2O) é um potente gás do efeito estufa e é produzido pela ação de bactérias no solo. Óxido nítrico (NO) é emitido tanto por fontes naturais como por fontes antropogênicas e é o principal óxido de nitrogênio formado nos processos de combustão. Dióxido de nitrogênio é emitido em pequenas quantidades nos processos de combustão em conjunto com NO e também é formado na atmosfera pela oxidação do NO. A soma de NO e NO_2 é geralmente chamada de NO_x . Outros óxidos de nitrogênio, como NO_3 e N_2O_5 ocorrem na atmosfera em concentrações relativamente baixas, mas, todavia, participam de forma importante na química atmosférica. Ácido nítrico é um produto da oxidação do NO_2 na atmosfera. O gás amônia (NH_3) é emitido principalmente por fontes naturais. Por último, sais de nitrato e de amônia não são emitidos em quantidades significantes, mas resultam da conversão atmosférica de NO, NO_2 e NH_3 (Seinfeld & Pandis, 1998). Os efeitos provocados pela emissão desses compostos nitrogenados ao meio ambiente e à saúde são mostrados na Figura 3.1.

3.2 Poluentes Atmosféricos

Poluentes atmosféricos são substâncias que, quando presentes na atmosfera, afetam de forma adversa à saúde dos seres humanos, os animais, as plantas ou a vida microbológica; danificam materiais, ou interferem na qualidade da vida e no uso de bens (Moroz, 1996).

As emissões de poluentes atmosféricos podem ser classificadas em antropogênicas e naturais. As emissões antropogênicas são aquelas provocadas pela ação do homem (indústria, transporte, geração de energia,

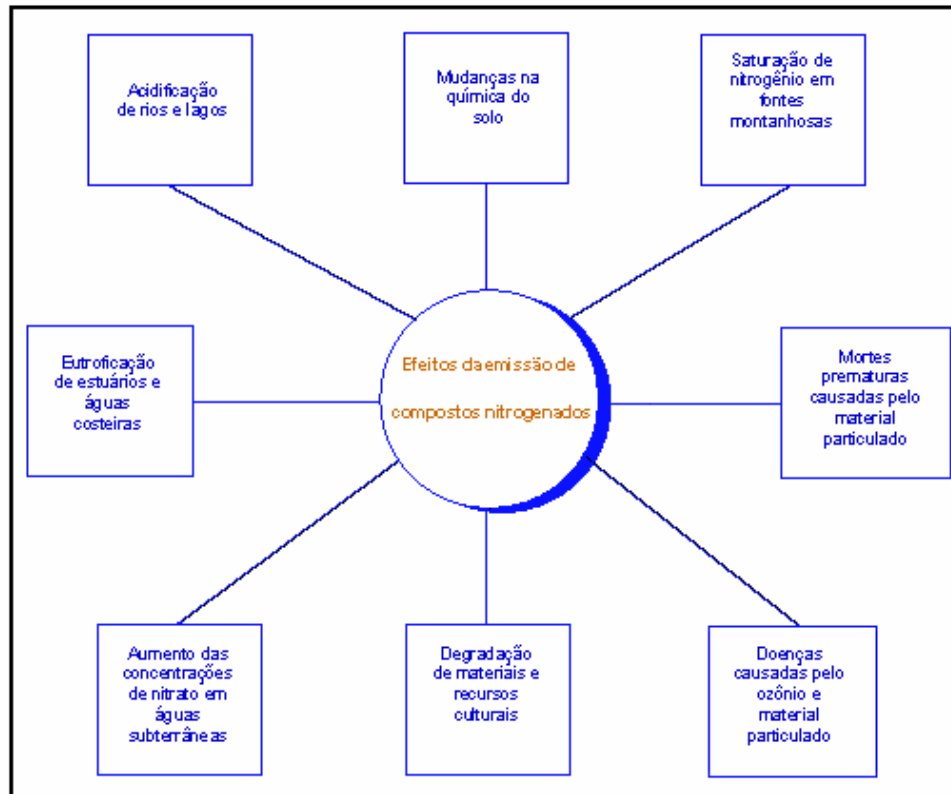


Figura 3.1: efeitos provocados pela emissão de compostos nitrogenados ao meio ambiente e à saúde (USEPA, 2002).

etc.), enquanto que as emissões naturais são causadas por processos naturais, tais como emissões vulcânicas, processos microbiológicos. Os poluentes gasosos também podem ser classificados em primários ou secundários. Os poluentes primários são aqueles lançados diretamente na atmosfera, como resultado de processos industriais, processos de combustão, etc. Os poluentes que resultam de reações fotoquímicas entre os poluentes primários são chamados de secundários (Lora, 2000).

No século XX ocorreram episódios severos de poluição do ar: no Vale Meuse, Bélgica (1930), em Donora, EUA (1948) e Londres (1952). No último caso, que ocorreu entre 5 e 9 de dezembro de 1952, cerca de 4000 pessoas morreram. O episódio ocorreu devido ao fenômeno da inversão térmica, que não permitiu a dispersão dos poluentes provenientes, principalmente, da combustão do carvão nas residências. O caso ocorrido em Londres é um marco na epidemiologia da poluição do ar, pois o efeito foi muito grande e facilmente

identificado sem a necessidade de métodos estatísticos refinados (Anderson, 1999).

Os efeitos da poluição atmosférica sobre a saúde humana estão relacionados, principalmente, ao sistema respiratório. Por exemplo, exposição ao ozônio resulta em inflamação pulmonar. A exposição a elevados níveis de NO_2 implica em um aumento na frequência de doenças respiratórias e na severidade de ataques asmáticos (Wallaert *et al.*, 2000). Outros efeitos dos poluentes atmosféricos são: problemas oftálmicos, feridas na pele, doenças gastro-intestinais e cardiovasculares, e alguns tipos de câncer (Ribeiro & Cardoso, 2003). A Organização Mundial da Saúde estima que a poluição do ar causa de 2,7 a 3,0 milhões de mortes prematuras por ano, ou 5-6 % da mortalidade global (WHO citado por Holdren & Smith, 2000).

Os principais poluentes primários no ar são: dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), compostos orgânicos voláteis (COV), óxidos de nitrogênio (NO_x) e partículas sólidas e líquidas conhecidas como material particulado (Holman, 1999).

3.2.1 Monóxido de Carbono

O monóxido de carbono é um dos produtos da combustão incompleta. É um gás sem cor, odor e gosto, e não irritante (Keating, 1993, Raub & Benignus, 2002). A maior fonte de CO são os veículos motorizados. Outras fontes incluem processos industriais e processos de combustão estacionários. CO também é produzido a partir da oxidação de CH_4 , que possui uma ampla variedade de fontes naturais e antropogênicas, bem como da oxidação de hidrocarbonetos mais pesados. Fontes naturais incluem a oxidação de hidrocarbonetos emitidos biogenicamente, tais como isopreno e terpenos, e uma pequena fonte dos oceanos e solos (Raub & Benignus, 2002, Law, 1999).

No corpo humano, o monóxido de carbono entra no fluxo sanguíneo através dos pulmões e liga-se à hemoglobina, responsável pelo transporte de oxigênio, formando carboxihemoglobina e assim reduzindo o oxigênio

disponível para os órgãos e tecidos do corpo. Em altas concentrações, CO é tóxico. Sintomas em indivíduos que sofrem intoxicação aguda com CO incluem uma ampla faixa, dependendo da severidade da exposição: dor de cabeça, vertigem, fraqueza, vômito, desorientação, confusão, colapso e coma (Raub & Benignus, 2002).

Em automóveis, catalisadores de três vias são usados para converter monóxido de carbono em dióxido de carbono. Esse tipo de catalisador converte também óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos em nitrogênio, dióxido de carbono e água. O uso de catalisadores de três vias está bem estabelecido e ainda proporciona o modo mais eficiente de reduzir as emissões de poluentes (Harmsen *et al.*, 2001, Rajasre *et al.*, 2004).

3.2.2 Dióxido de Carbono

O principal gás do efeito estufa é o dióxido de carbono (CO₂). Outros gases do efeito estufa são metano, óxido nitroso e clorofluorcarbonos. Esses gases impedem que o calor refletido na superfície da terra escape para o espaço, como em uma estufa. Desse modo, o aumento na concentração dos gases do efeito estufa provocam o aquecimento global e, conseqüentemente, mudanças climáticas, embora haja um significativo debate entre ambas as comunidades científicas e políticas mundiais sobre o tema (Petersen *et al.*, 2005, Brown *et al.*, 1998).

A concentração atmosférica mundial de dióxido de carbono aumenta em cerca de 0,5% anualmente. De todas as atividades humanas que contribuem para esse aumento, a queima de combustíveis fósseis é de longe a maior, contribuindo por quase 60% do aquecimento global resultante de fontes antropogênicas nos últimos anos. Tecnologias com alta eficiência energética e tecnologias que empregam fontes de energia de baixo-carbono, como energia renovável (solar, eólica, biomassa, hidroeletricidade, etc) são meios para diminuição das emissões de CO₂ através da substituição da necessidade dos combustíveis fósseis (Brown *et al.*, 1998). Também tem sido proposta a

valorização das emissões de CO₂, através da fabricação de produtos químicos inorgânicos, combustíveis baseados em CO₂, e outros produtos (Petersen *et al.*, 2005).

3.2.3 Material Particulado

Considera-se como material particulado qualquer substância, à exceção da água pura, que existe como líquido ou sólido na atmosfera e tem dimensões microscópicas ou submicroscópicas, porém maiores que as dimensões moleculares (Lora, 2000). As maiores emissões industriais de material particulado são cinzas da combustão do carvão e óleo combustível; partículas de carbono da combustão e processamento de combustíveis fósseis, incluindo gás natural; e partículas da mineração e de suas indústrias associadas (Moroz, 1996).

A concentração de particulados no ar pode ser medida através de vários métodos diferentes, o que é refletido no modo que as emissões de partículas são estimadas. No passado, estimativas tendiam a ser de partículas suspensas totais e/ou fumaça preta, mas aumento nas estimativas de emissões de PM₁₀ (partículas menores que 10 µm de diâmetro aerodinâmico) estão sendo feitas. PM₁₀ é considerado como a fração dos particulados que é respirada pelos seres humanos. PM₁₀ é muitas vezes dividido em PM₁₀ fino e grosseiro. As partículas finas são muitas vezes chamadas de fração PM_{2.5} (definição semelhante ao PM₁₀), a qual tem recebido interesse especial, pois é suspeita de ser o maior contribuinte para os efeitos adversos sobre a saúde, por que pode penetrar facilmente nas regiões mais internas dos pulmões (Holman, 1999).

Os equipamentos mais utilizados para o controle de particulados são: câmaras de sedimentação, separadores ciclônicos, separadores úmidos (lavadores de gás), filtros manga e precipitadores eletrostáticos. Na indústria e em outras atividades humanas ocorrem emissões de particulados de diferentes características (dimensões e densidades das partículas, concentração, etc.). As

dimensões das partículas constituem o parâmetro mais importante para definir o tipo de separador que é possível utilizar com alta eficiência (Lora, 2000).

3.2.4 Óxidos de Enxofre

Os óxidos de enxofre, genericamente denominados de SO_x , podem ser tanto poluentes primários como secundários. Termoelétricas, indústrias, vulcões e os oceanos emitem SO_2 , SO_3 e SO_4^{2-} diretamente como poluentes primários. Além disso, processos biológicos de degradação e algumas fontes industriais emitem H_2S , o qual é oxidado para formar SO_2 (Davis & Cornwell, 1998).

Nas termoelétricas que empregam carvão como fonte de energia, enxofre do carvão é oxidado a SO_2 com uma pequena fração do SO_2 (cerca de 1-2%) oxidando até SO_3 (Beér, 2000). Uma alternativa utilizada para minimizar as emissões de SO_x é a queima de carvões com baixos teores de enxofre. A remoção de enxofre do carvão pode atingir até 80% do total de enxofre presente pelo uso de vários produtos químicos aquosos, como sulfato férrico ou hidróxido de sódio, no processo de limpeza do carvão (Hocking, 1998).

Em vários países, os padrões de emissão de SO_x não tem sido atingidos, mesmo com a queima de carvões com menor conteúdo de enxofre. Por isso, vários processos de dessulfurização aplicados aos gases de combustão tem sido desenvolvidos nos últimos anos. Dentre esses processos, pode-se citar a lavagem com polpa alcalina (Pires, 2002).

3.2.5 Compostos Orgânicos Voláteis

A maior classe de compostos orgânicos na atmosfera é a dos compostos orgânicos voláteis (COV). Essa classe inclui alcanos, alcenos, aromáticos, aldeídos, álcoois, ácidos, éteres e espécies halogenadas. O metano é

normalmente excluído das considerações dos COV, pois seu impacto ambiental deriva principalmente de sua contribuição para o aquecimento global (Rushton & Cameron, 1999). A maior fonte de emissões de COV é proveniente de solventes orgânicos, de indústrias de óleo e químicas, dos veículos automotores, dos processos de combustão e fontes naturais (Passant, 1995).

Os compostos orgânicos voláteis têm função importante em uma gama de problemas ambientais, como a diminuição da camada de ozônio, a formação de ozônio troposférico, efeitos tóxicos e carcinogênicos sobre a saúde humana (Derwent, 1995).

Entre os compostos orgânicos tóxicos presentes na atmosfera podem ser citados os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), bifenilas policloradas e dioxinas. Esses compostos geralmente são considerados separadamente dos compostos orgânicos voláteis, e algumas vezes são classificados como compostos orgânicos semivoláteis (Rushton & Cameron, 1999, Chagger *et al.*, 1998).

A redução das emissões de COV de fontes estacionárias pode ser alcançada por quatro enfoques distintos, usados tanto separadamente ou em combinação: gerenciamento e controle de processos para minimizar emissões e desperdícios; reformulação de produtos – redução ou eliminação de solventes orgânicos de produtos; modificações no processo; e tecnologias de final de tubo – tratamento das emissões de processos (Passant, 1995).

3.2.6 NO_x – Óxido Nítrico e Dióxido de Nitrogênio

Os principais óxidos de nitrogênio atmosféricos incluem o óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO₂) - NO_x. Na atmosfera, NO e NO₂ contribuem para o *smog* fotoquímico, chuva ácida, degradação da visibilidade e material particulado fino (PM_{2,5}). As emissões de NO_x também têm impacto sobre a saúde humana. Devido ao seu tempo de vida relativamente curto na atmosfera (horas a dias), NO_x tende a ser um problema local e regional (Muzio & Quartucy, 1997).

O *smog* fotoquímico é caracterizado pela reduzida visibilidade, irritação nos olhos e deterioração de materiais. É reconhecido como um dos maiores problemas de poluição do ar em muitas áreas do mundo. Os três ingredientes necessários para formação do *smog* fotoquímico são luz ultravioleta, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio, que reagem formando oxidantes no ar, particularmente ozônio (Manahan, 1994).

Altos níveis de ozônio, acima dos padrões da legislação nacional, foram verificados na região de Campinas, SP, aonde a presença de NO_2 também foi observada, inclusive acima dos padrões da legislação. Chuva ácida também ocorre nessa região, com o pH da chuva atingindo valores de até 4,6 (Tresmondi, 2003).

As emissões de óxidos de nitrogênio podem afetar a saúde humana de várias formas. O NO_2 é irritante para os pulmões humanos, enquanto que o ozônio e o material particulado, subprodutos das emissões de NO_x podem causar mortalidade prematura e doenças respiratórias crônicas, como bronquite e asma, bem como agravar doenças respiratórias existentes (USEPA, 2002).

NO e NO_2 são tecnicamente radicais livres, pois têm elétrons desemparelhados, mas são muito mais estáveis, e com tempo de vida mais longo, do que a maioria dos radicais livres. Desse modo, eles representam uma classe intermediária entre os radicais e as moléculas. A convenção usual é não usar com eles a notação de ponto usada para os radicais livres (Graedel & Crutzen, 1995).

A formação de NO_x ocorre a partir de fontes naturais, como a partir de relâmpagos e processos biológicos, e de fontes poluidoras. O último caso é muito mais significativo por causa das concentrações regionalmente altas de NO_2 , que pode causar severa deterioração da qualidade do ar. A maior parte das emissões antropogênicas de NO_x são resultado dos processos de combustão tanto em fontes estacionárias como móveis (Manahan, 1994).

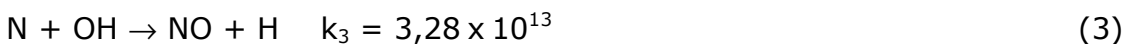
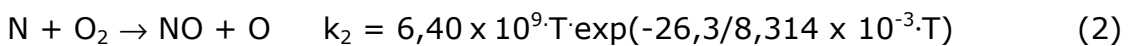
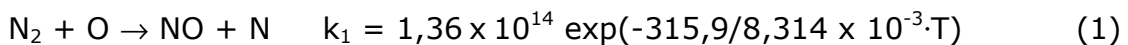
3.2.6.1 Formação de Óxidos de Nitrogênio em Processos de Combustão

A formação de NO_x em processos de combustão é muito complexa. Durante a combustão, nitrogênio do ar de combustão ou do combustível é convertido em poluentes nitrogenados como NO, NO₂, N₂O, NH₃ e HCN. A espécie poluente formada depende principalmente da temperatura e da razão combustível/oxigênio na zona de combustão (Hill & Smoot, 2000). A maior proporção das emissões de NO_x proveniente dos processos de combustão está na forma de NO. A razão de NO₂ para NO_x é de cerca de 0,1 em chamas de metano/ar típicas (Hill & Smoot, 2000). Entretanto, medidas *in situ* das concentrações de NO_x em chamas pré-misturadas e não-pré-misturadas indicam que ocorrem razões NO₂/NO altas próximas da zona da chama (Miller & Bowman, 1989). A formação de NO pode ocorrer através de quatro mecanismos diferentes: térmico, combustível, ativo e via N₂O. A formação de NO₂ ocorre a partir do NO formado por um dos mecanismos citados.

a) NO Térmico

É o NO formado em altas temperaturas através da reação entre o nitrogênio gasoso (N₂) e oxigênio atômico (O), ambos provenientes principalmente do ar de combustão.

Esse processo é descrito pelo mecanismo de Zeldovich, o qual abrange as seguintes reações:



onde k_1 = constante da velocidade da reação (1) [cm³·mol⁻¹·s⁻¹·K⁻¹]

k_2 = constante da velocidade da reação (2) [cm³·mol⁻¹·s⁻¹·K⁻¹]

k_3 = constante da velocidade da reação (3) [cm³·mol⁻¹·s⁻¹·K⁻¹]

O nome térmico é usado por que a reação (1) tem energia de ativação muito alta devido à forte tripla ligação na molécula de N_2 . Assim, a reação (1) é rápida somente em altas temperaturas ($>1400^\circ\text{C}$). Devido a sua pequena taxa, a reação (1) é a etapa limitante da formação de NO térmico (Warnatz *et al.*, 1999).

Assumindo que os átomos de nitrogênio estão em um estado de quase-equilíbrio, a taxa de formação de NO é:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2 \cdot k_1 \cdot [O] \cdot [N_2] \quad (3.1)$$

Isso indica que a concentração de NO pode ser minimizada pela diminuição tanto da temperatura, da concentração de O ou de N_2 .

A utilização de excesso de oxigênio, que é o emprego de uma quantidade de oxigênio maior que a necessária para a combustão completa de um combustível, aumenta a formação do NO térmico. A emissão máxima de NO_x ocorre para um excesso de ar de cerca de 15%. Valores maiores ocasionam a diminuição da temperatura na zona de combustão, e isso acarreta uma diminuição nas emissões de NO_x (Rangel, 1999).

b) NO Combustível

NO combustível é formado a partir do nitrogênio quimicamente ligado ao combustível, e é particularmente importante na combustão de carvão e de combustíveis derivados de carvão. Dependendo do tipo, carvão possui entre 0,5 e 2,0% em peso de nitrogênio integrado na estrutura orgânica do carvão, que é parcialmente convertido em óxidos de nitrogênio. Quando uma partícula de carvão sofre devolatilização, o nitrogênio do carvão é parcialmente liberado na forma de voláteis e parcialmente retido no coque. Em condições típicas que ocorrem em chamas de carvão pulverizado, a divisão do nitrogênio entre coque e voláteis é cineticamente controlada. Desse modo, um aumento na temperatura e tempo de residência na zona de pirólise favorece a conversão para nitrogênio volátil, o nitrogênio principalmente na forma de compostos

contendo grupos ciano (-CN) e amino (-NH) e ligado ao alcatrão. É assumido que a conversão do nitrogênio volátil e do nitrogênio do coque ocorrem independentemente devido às diferentes escalas de tempo das reações; a combustão dos voláteis ocorre na ordem de ~ 10 ms enquanto a queima do coque leva tipicamente 300 ms a 1s (Jones *et al.*, 1999). A seqüência de reações do nitrogênio contido no carvão, durante a combustão, é apresentada na Figura 3.2.

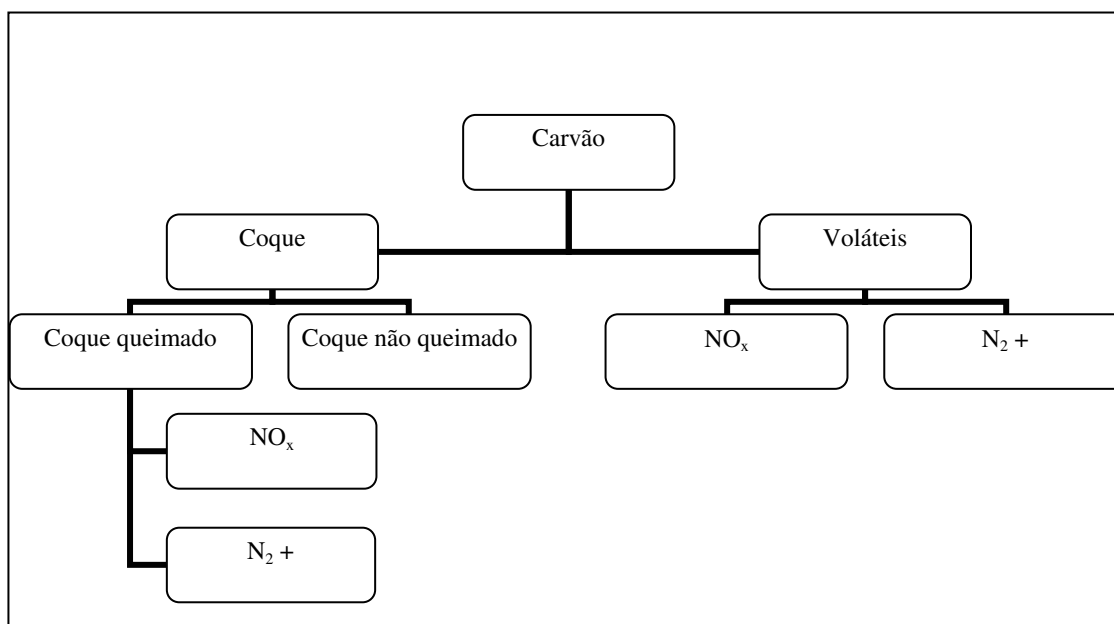
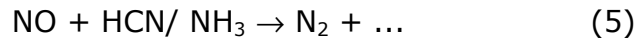
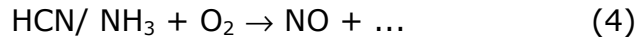


Figura 3.2: um esquema simplificado para representar as reações do nitrogênio contido no carvão (Jones *et al.*, 1999).

A seqüência de reações na fase gasosa, conversão do nitrogênio volátil, é iniciada por uma rápida e aproximadamente quantitativa conversão dos compostos de nitrogênio em cianeto de hidrogênio e amônia. Cianeto de hidrogênio é o principal produto quando o nitrogênio está ligado em um anel aromático, e amônia quando o nitrogênio está na forma de aminas (Miller & Bowman, 1989).

HCN e NH_3 são oxidados a NO , o qual é reduzido a N_2 , de acordo com as reações globais (Hill & Smoot, 2000):

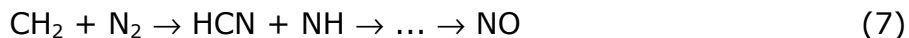
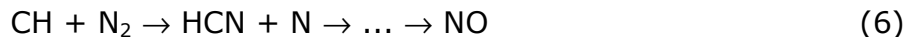


A extensão da conversão do nitrogênio do combustível para NO é fortemente dependente das condições locais da combustão (temperatura e estequiometria) e do nível inicial de nitrogênio na mistura ar-combustível (Miller & Bowman, 1989).

c) NO Ativo

As taxas de formação de NO na combustão de combustíveis fósseis podem exceder as taxas atribuídas à oxidação direta de N₂ através do mecanismo térmico, especialmente em condições ricas de combustíveis. Esse mecanismo foi chamado de NO ativo por Fenimore, desde que a formação de NO foi confirmada em regiões próximas à zona da chama (Miller & Bowman, 1989).

O NO ativo é formado pela reação do nitrogênio atmosférico com radicais de hidrocarbonetos em regiões da chama ricas em combustível. Os principais radicais que contribuem no mecanismo são CH e CH₂, sendo que o mecanismo considera:

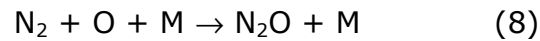


É estimado que HCN está envolvido em aproximadamente 90% do NO ativo formado. Uma vez formado, HCN segue o mesmo caminho de reação do HCN formado durante a devolatilização do carvão (Hill & Smoot, 2000).

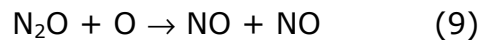
A energia de ativação da reação (6) é muito menor do que a reação limitante para o NO térmico. Assim, o NO ativo é formado em temperaturas relativamente baixas (em torno de 700°C) (Warnatz *et al.*, 1999).

d) NO via N₂O

Na formação de NO via N₂O, os átomos de O atacam o N₂ molecular como na reação (1) do mecanismo de Zeldovich (NO térmico). Entretanto, na presença de uma terceira molécula M, o resultado da reação é N₂O (Warnatz *et al.*, 1999):



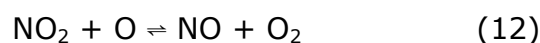
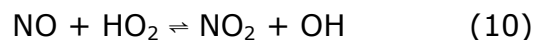
O N₂O pode reagir com átomos de O para formar NO:



Condições pobres em combustível podem diminuir a formação de CH e, como consequência, a formação de NO ativo, e baixas temperaturas reduzem a formação de NO térmico. O que sobra é o NO formado via N₂O que ocorre em altas pressões e tem baixa energia de ativação. Deste modo, baixas temperaturas não penalizam esta reação tanto quanto para reações do NO térmico. Todas essas circunstâncias levam a rota N₂O a ser a maior fonte de NO em combustão pré-misturada pobre em turbinas a gás (Warnatz *et al.*, 1999).

e) Mecanismo de Formação e Remoção de NO₂

Cálculos cinéticos detalhados sugerem que a formação e destruição de NO₂ nas chamas pode ocorrer pelas seguintes reações:



Nas regiões de baixa temperatura das chamas concentrações significantes de HO₂ são encontradas que podem reagir com o NO formado nas regiões de alta temperatura e transportado por difusão para regiões de baixa temperatura. As

reações de remoção de NO_2 são rápidas, e na presença de altas concentrações dos radicais, NO_2 será rapidamente convertido de volta para NO (Miller & Bowman, 1989).

3.3 Controle das Emissões de NO_x em Fontes Estacionárias

A diminuição das emissões de NO_x pode ser alcançada através da verificação de qual mecanismo de formação de NO é o mais importante para determinado processo de combustão. Através dos parâmetros que influenciam esse mecanismo, alterações podem ser feitas no tipo de combustível utilizado ou no processo. Outro método consiste no tratamento dos gases de exaustão.

Desse modo, as principais alternativas para minimização das emissões de NO_x são: utilização de combustíveis com baixo teor de nitrogênio; modificações no processo de combustão; e os tratamentos pós-combustão.

3.3.1 Modificações no Processo de Combustão

a) Combustão com baixo excesso de ar – envolve a operação com o excesso de ar mais baixo possível, mantendo-se a combustão completa (Rangel *et al.*, 2001). Nesse caso, normalmente utiliza-se de 5 a 8% de excesso de ar, obtendo-se reduções de até 15% nas emissões de NO_x (Lambert & McGowan, 1996).

b) Combustão estagiada – é o emprego de mais de um estágio de combustão. Normalmente são dois estágios: primeiro estágio utiliza condições ricas em combustível; segundo estágio emprega excesso de ar. Diminuições nas emissões de NO_x de 20% para óleo combustível, e de 50% para o gás natural podem ser esperadas (Lambert & McGowan, 1996).

c) *Recirculação dos gases de exaustão (FGR)* – nessa técnica uma porção dos gases de exaustão retornam para o processo de combustão. Desse modo, o oxigênio no ar de combustão é diluído, resultando em baixos níveis de O e OH, e a temperatura dos gases durante a queima é reduzida. A combinação de baixa temperatura e baixas concentrações de O e OH resulta na redução na formação de NO pelo mecanismo térmico. FGR também pode reduzir os níveis de hidrocarbonetos na zona da chama, diminuindo a quantidade de NO produzido pelo mecanismo ativo (Teng & Huang, 1996).

Baltasar *et al.* (1997) estudaram o efeito de FGR sobre as características da chama e emissão de poluentes, em uma fornalha de escala laboratorial usando propano comercial. Os resultados mostraram uma diminuição nas emissões de NO_x sem efeitos significantes sobre a estabilidade da chama, eficiência global e emissões de CO e hidrocarbonetos não queimados. Os dados sugerem que NO ativo é um importante mecanismo de formação de NO nas condições de fluxo usadas sem FGR, e que FGR é um método efetivo para diminuí-lo.

Em vários países, legislações mais restritivas nas emissões estão sendo impostas para gases ácidos, como NO_x. Por isso, a diminuição das emissões de NO_x, através das modificações nos processos de combustão, pode não ser suficiente para essas novas legislações. Nesse caso, a remoção de NO_x através de tratamentos pós-combustão se faz necessária.

3.3.2 Tratamentos Pós-combustão

Muito esforço tem sido feito para desenvolver tecnologias altamente eficientes para remoção de NO_x (Yang *et al.*, 2000a). Redução catalítica seletiva (RCS) é o sistema mais usado para o controle das emissões de NO_x (Nakajima & Hamada, 1996, Janssen, 1999). Outra técnica bastante empregada é a redução não catalítica seletiva (RNCS) (Pfifer, 2000). A redução de NO com materiais carbonosos (carvões, coques, carvões ativados, etc.) também poderia ser usada na remoção de NO_x em condições adequadas de

operação (García-García *et al.*, 1997). Outras técnicas estão sendo estudadas e desenvolvidas, como a decomposição catalítica direta (Foletto, 1998) e a remoção biológica (Flanagan *et al.*, 2002). A seguir, as técnicas RCS e RNCS serão descritas, e no item 3.4 será abordada a redução de NO com materiais carbonosos.

a) Redução não-catalítica seletiva (RNCS) – envolve a injeção de um composto químico nitrogenado (normalmente amônia ou uréia) nos produtos da combustão em uma faixa de temperatura apropriada, que no caso da amônia fica em torno de 900°C. Na faixa de temperatura apropriada, o composto químico injetado reage com NO para formar principalmente N₂ e H₂O. Se a temperatura no local de injeção for muito alta, o composto químico pode reagir para aumentar as emissões de NO_x. De forma oposta, a injeção em temperaturas muito baixas pode resultar no composto químico passando sem reagir. As emissões de subprodutos incluem amônia (NH₃) e óxido nitroso (N₂O). A quantidade das emissões de subprodutos é determinada principalmente pelo tipo de composto químico e pela temperatura de injeção (Muzio & Quartucy, 1997).

b) Redução catalítica seletiva (RCS): os processos de remoção catalítica de NO_x têm se mostrados os mais viáveis e a redução catalítica seletiva (RCS) com amônia é amplamente empregada em caldeiras e outras instalações industriais de combustão. A aplicação comercial dessa tecnologia foi iniciada no Japão em 1977. Essa técnica consiste na mistura do gás de exaustão, a uma temperatura de 300 a 400°C, com amônia que então é introduzido no reator catalítico de remoção de NO_x, onde NO_x é reduzido a N₂ e H₂O pela reação com NH₃ e O₂ (Nakajima & Hamada, 1996). A Figura 3.3 mostra um exemplo de um reator catalítico de RCS.

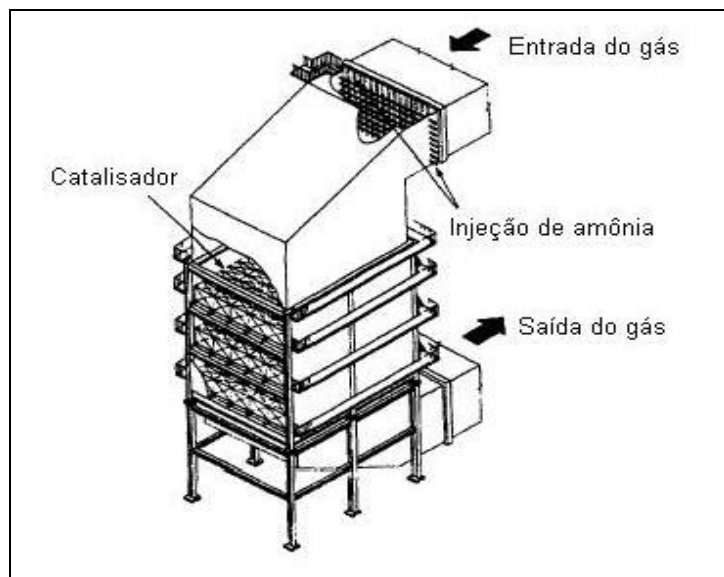
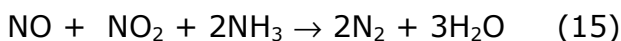
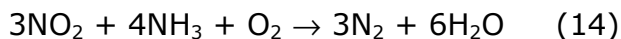
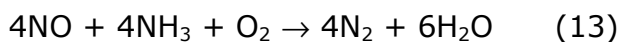


Figura 3.3: unidade de redução catalítica seletiva (RCS) (Nakajima & Hamada, 1996).

As principais reações que ocorrem durante o processo RCS com NH_3 :



Se SO_2 está presente:



A produção de SO_3 é altamente indesejável, pois provoca a deposição de sulfato de amônio sobre o catalisador (se a temperatura do catalisador não é suficientemente alta) e partes frias da superfície do reator catalítico. O processo RCS é operado sobre catalisadores comerciais de óxidos metálicos normalmente feitos com misturas homogêneas de titânia, WO_3 ou MoO_3 , e V_2O_5 . TiO_2 é usado como suporte dos componentes ativos, V_2O_5 é a fase mais ativa para redução de NO_x , enquanto que WO_3 e MoO_3 agem como promotores químicos e estruturais (Fountzoula *et al.*, 2002).

3.4 Redução de NO com Materiais Carbonosos

A reação NO-carbono é de significativo interesse na modelagem da combustão bem como uma estratégia de abatimento da poluição (Bueno-López *et al.*, 2002a, Aarna & Suuberg, 1997). A emissão de NO é baixa na combustão de carvão em leito fluidizado (FCB), o que se acredita que é devido à reação heterogênea *in situ* entre o NO formado durante a combustão do carvão, e os sólidos carbonosos intermediários da combustão (Yang *et al.*, 2000b). A redução de NO com materiais carbonosos (carvão, coque e carvões ativados), em condições operacionais adequadas, pode ser empregada como tratamento pós-combustão. O uso de carbono para essa finalidade apresenta vantagens sobre reagentes gasosos (por exemplo, NH_3 em RCS) como a simplicidade do processo, baixo custo, e a eliminação do problema ambiental causado pela liberação de agentes redutores gasosos na atmosfera (Bueno-López *et al.*, 2002b, Illán-Gómez *et al.*, 2001).

A reação do NO com materiais carbonosos é uma reação gás-sólido não-catalítica típica (Li *et al.*, 1999). Reações gás-sólido possuem vários aspectos em comum com reações catalisadas por um sólido, como adsorção dos reagentes, a formação de complexos superficiais e os efeitos de transporte dos reagentes e dos produtos sobre a taxa da reação. Entretanto, existe uma diferença essencial: nas reações gás-sólido as condições dentro da partícula mudam com o tempo, pois o próprio sólido está envolvido e a sua estrutura é modificada pela reação. Assim, o processo é essencialmente não-estacionário (Froment & Bischoff, 1990).

3.4.1 Adsorção

A adsorção consiste na transferência de um soluto, num gás ou num líquido, para uma superfície sólida, onde ele fica retido em consequência de interações com as partículas constitutivas do sólido. O soluto adsorvido não se dissolve no sólido, mas permanece na superfície do sólido. No equilíbrio, o

soluto adsorvido tem uma pressão parcial igual à existente na fase fluida em contato, razão pela qual o soluto pode ser removido por uma simples modificação da temperatura, ou da pressão de operação (Foust *et al.*, 1982).

A adsorção pode ser classificada como adsorção física ou quimissorção, dependendo da natureza das forças superficiais. Na adsorção física, as forças são relativamente fracas, envolvendo principalmente forças de van der Waals. Na quimissorção ocorrem significantes transferências de elétrons, equivalentes à formação de uma ligação química entre a molécula do adsorbato e a superfície do sólido (Ruthven, 1997). Embora essa distinção seja útil conceitualmente, existem muitos casos intermediários (Ruthven, 1984).

Catálise heterogênea geralmente envolve a quimissorção dos reagentes, mas a maioria das aplicações de adsorção em processo de separação e purificação depende da adsorção física. Quimissorção é muitas vezes usada na remoção de traços de impurezas pois seletividades muito altas podem ser obtidas. Entretanto, na maioria das situações a baixa capacidade da monocamada e a dificuldade de regeneração do adsorvente anulam ou mitigam essa vantagem. As maiores capacidades encontradas na adsorção física dependem da formação de multicamadas e isso é obviamente crítico em aplicações tais como estocagem de gás, mas é também uma consideração importante na maioria dos processos de adsorção, eis que o custo do processo está diretamente relacionado à capacidade do adsorvente (Ruthven, 1997).

a) Isotermas de Adsorção

Como qualquer outro equilíbrio de fases, a distribuição de um sorbato entre as fases fluida e adsorvida é governada pelos princípios da termodinâmica. Os dados de equilíbrio são normalmente apresentados na forma de uma isoterma, que é um diagrama mostrando a variação do equilíbrio da concentração da fase adsorvida com a concentração da fase fluida ou pressão parcial em uma temperatura fixa (Ruthven, 1997).

As isotermas de adsorção se utilizam para quantificar a capacidade de diferentes carvões ativados para adsorver uma determinada molécula. Portanto, as isotermas constituem a primeira informação experimental que

geralmente se utiliza para escolher, entre diferentes carvões ativados, o mais apropriado para uma aplicação particular (Moreno Castilla, 2004). Existem diversos modelos de isotermas de adsorção e alguns são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: modelos para isotermas de adsorção.

Modelo de Isoterma	Equação do Modelo	Aplicação
Henry	$q = K' \cdot p$ (3.2)	adsorção física e química
Freundlich	$q = K_F \cdot P^{1/n}$ (3.3)	adsorção física e química
Langmuir	$q = \frac{q_m \cdot b \cdot P}{1 + b \cdot P}$ (3.4)	adsorção física e química

Em geral, para adsorção física em uma superfície em concentrações suficientemente baixas, a isoterma tem uma forma linear, e a inclinação limite na região de baixa concentração é a constante da lei de Henry, que é uma constante de equilíbrio termodinâmico cuja variação com a temperatura segue a equação de van't Hoff (Ruthven, 1997):

$$K' = K_0' e^{-\Delta H_0 / RT} \quad (3.5)$$

A lei de Henry corresponde fisicamente à situação na qual a fase adsorvida é tão diluída que não há competição para os sítios superficiais nem qualquer interação significativa entre as moléculas adsorvidas. Em concentrações maiores esses dois efeitos tornam-se importantes e a forma da isoterma torna-se mais complexa (Ruthven, 1997).

O modelo de Langmuir foi desenvolvido originalmente para representar adsorção em monocamada sobre uma superfície ideal. Entretanto, aplicando esse modelo para adsorção física sobre sólidos microporosos, o limite de saturação representa a quantidade de adsorbato necessário para preencher o volume de microporos. Em baixas pressões, a isoterma de Langmuir se aproxima da lei de Henry enquanto em altas pressões ela tende

asintoticamente ao limite de saturação. A constante de equilíbrio b diminui com o aumento da temperatura (Ruthven, 1997).

As isothermas para alguns sistemas, notavelmente hidrocarbonetos sobre carvões ativados, ajustam-se melhor a isoterma de Freundlich. Embora a expressão de Freundlich não se reduza à lei de Henry em baixas concentrações, ela muitas vezes proporciona uma boa aproximação sobre uma ampla faixa de condições (Ruthven, 1997).

b) Curvas de Ruptura

As curvas de ruptura consistem em obter o comportamento da adsorção sobre o adsorvente em uma coluna de leito fixo ao longo do tempo, considerando-se os efeitos de dispersão e transferência de massa, até sua total saturação (equilíbrio). Existe também a possibilidade de analisar a reversibilidade do processo por curvas de dessorção da amostra já saturada. Em curvas de rupturas, valores da máxima capacidade adsorvida podem ser conseguidos e, através dos dados de equilíbrio do processo, as isothermas de adsorção são obtidas (Soares, 2003). Na Figura 3.4 é representada uma curva de ruptura, onde t_{st} é o tempo estequiométrico, t_{bp} é chamado de ponto de quebra (*breakpoint*) (quando o adsorbato começa a sair da coluna), C_0 é a concentração na entrada da coluna e C_1 é a concentração na saída da coluna.

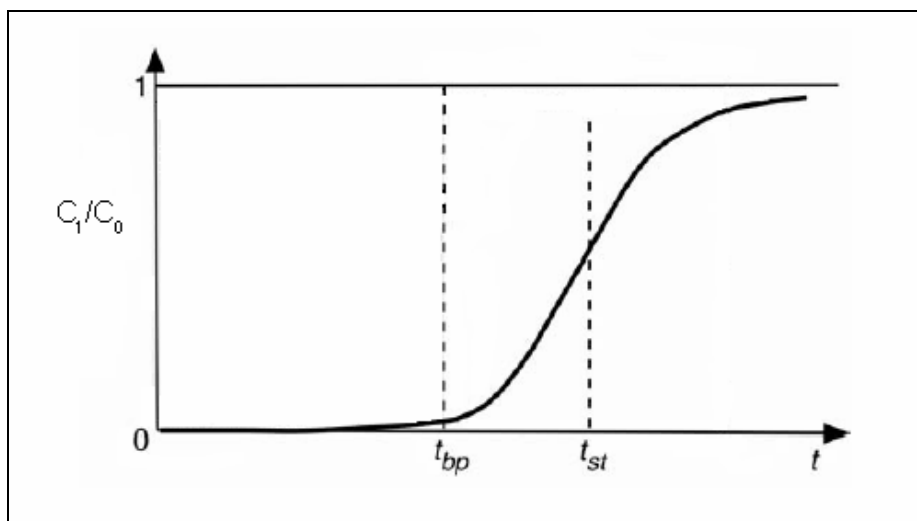


Figura 3.4: curva de ruptura (Rodrigues & Dias, 2004).

b.1) Cálculo da Capacidade Máxima de Adsorção

Para o cálculo da capacidade máxima adsorvida, define-se o tempo estequiométrico (t_{st}) como o tempo equivalente para que um degrau de concentração na entrada de uma coluna de leito fixo apareça como um degrau na saída da mesma. Na Figura 3.5 representa-se um degrau de concentração na entrada e o correspondente degrau na saída de uma coluna, com o respectivo tempo estequiométrico.

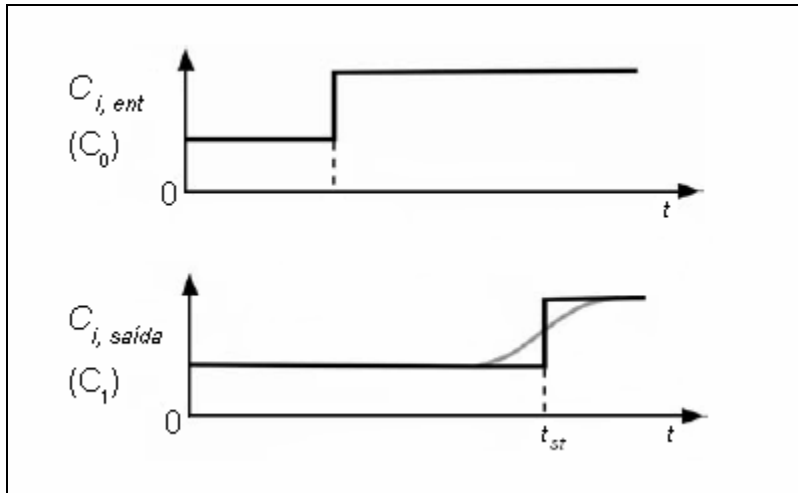


Figura 3.5: representação de um degrau de concentração na entrada de uma coluna de leito fixo com a correspondente curva de ruptura (Rodrigues & Dias, 2004).

O tempo estequiométrico é dado pela seguinte equação (Soares, 2003):

$$t_{st} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_1}{C_0} \right) dt \quad (3.6)$$

Para calcular a quantidade máxima adsorvida é necessário fazer um balanço de massa, no qual o número de moles adsorvidos no sólido é igual à diferença entre o número de moles totais retidos na coluna e o número de moles na fase gasosa dentro da coluna (Soares, 2003):

$$q \cdot V \cdot (1 - \varepsilon) = Q \cdot C_0 \cdot t_{st} - \varepsilon \cdot C_0 \cdot V \quad (3.7)$$

$$q = \frac{Q \cdot C_0 \cdot t_{st}}{V \cdot (1 - \varepsilon)} - \frac{\varepsilon \cdot C_0}{(1 - \varepsilon)} \quad (3.8)$$

sendo q ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Adsorvente}}$) a quantidade máxima adsorvida no leito de adsorvente; Q ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) a vazão dentro do leito na temperatura de operação; C_0 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) a concentração inicial na alimentação; V (cm^3) o volume do leito; ε é a porosidade do leito e t_{st} (min) é o tempo estequiométrico previamente calculado.

b.2) Modelagem Matemática das Curvas de Ruptura

Para modelar os dados experimentais das curvas de ruptura, considere-se um fluxo num leito fixo que apresenta dispersão axial. De acordo com um balanço de massa na coluna, as equações diferenciais podem representar o comportamento dinâmico encontrado experimentalmente (Soares, 2003).

O balanço de massa para esse modelo (Ruthven, 1984):

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} + \rho_{Ad} \cdot \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.9)$$

onde: $Pe = \frac{v \cdot L}{D_{ax}}$; $\theta = \frac{t}{\tau}$; $x = \frac{z}{L_C}$; $\tau = \frac{L}{v}$; $v = \frac{u}{\varepsilon}$

sendo C a concentração na fase fluida, θ o tempo adimensional, ρ_{Ad} a densidade do leito adsorvente, ε a porosidade do leito, x a coordenada axial adimensional, Pe o número de Peclet e \bar{q} a quantidade adsorvida média no adsorvente.

Considerando que a transferência de massa para o interior da partícula possui um controle difusivo nos poros, é necessário realizar também um balanço de massa na partícula adsorvente:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} = D_{pe} \cdot \frac{1}{r_p^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial C_p}{\partial r_p} \right) \quad (3.10)$$

onde C_p é a concentração na fase fluida dentro da partícula adsorvente, q é a concentração na fase sólida, r_p é o raio da partícula, ε_p é a porosidade da partícula e D_{pe} é a difusividade no interior da partícula adsorvente.

Considerando-se uma isoterma do tipo linear ($q = K \cdot C$), pode-se efetuar a sua derivada e deixar a equação (3.10) com termos apenas dependentes de C_p :

$$(\varepsilon_p + K) \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_{pe} \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial C_p}{\partial r_p} \right) \quad (3.11)$$

A equação (3.11) pode ser simplificada usando-se a aproximação LDF (*Linear Driving Force* – Força Motriz Linear) que, de acordo com Li & Yang (1999) e Soares (2003), foi desenvolvida por Glueckauf (1955) e relaciona a concentração média do adsorbato dentro da partícula diretamente com a concentração no equilíbrio:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{15 \cdot D_{pe}}{(\varepsilon_p + K) \cdot r_p^2} \left(C_p^* - \bar{C}_p \right) \quad (3.12)$$

Considerando-se uma isoterma de equilíbrio linear ($q = K C_p$), obtém-se:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{15 \cdot D_{pe}}{(\varepsilon_p + K) \cdot r_p^2} (q^* - \bar{q}) \quad (3.13)$$

$$K_s = \frac{15 \cdot D_{pe}}{(\varepsilon_p + K) \cdot r_p^2} \quad (3.14)$$

onde K_s é a constante de transferência de massa no interior da partícula e q^* é a quantidade adsorvida no equilíbrio.

A eq. (3.14) indica que o valor de K_s é fortemente dependente da isoterma. A equação (3.13) adimensionalizada torna-se da seguinte forma:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = K_s \tau (q^* - \bar{q}) \quad (3.15)$$

A difusividade nos poros, D_{pe} , é função da difusão molecular e difusão de Knudsen, desprezando-se os efeitos da difusão superficial. Desse modo, a difusividade nos poros é descrita pela equação (Ruthven, 1997):

$$\frac{1}{D_{pe}} = \frac{\tau_p}{D_m} + \frac{\tau_p}{D_K} \quad (3.16)$$

onde D_m é a difusividade molecular, D_K é a difusividade de Knudsen e τ_p é a tortuosidade.

Correlações empíricas da literatura podem ser empregadas para o cálculo dos parâmetros auxiliares do modelo proposto.

$$\text{Difusão molecular (Bird et al., 1960): } D_m = 0,0018583 \cdot \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{D_{AB}}} \quad (3.17)$$

onde T é a temperatura, M_A e M_B são as massas moleculares, P é a pressão, $\Omega_{D_{AB}}$ é a integral de colisão do potencial de Lennard-Jones e σ_{AB} é o diâmetro de colisão de Lennard-Jones.

$$\text{Difusão de Knudsen (Ruthven, 1997): } D_K = 9700 \cdot r_{poro} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (3.18)$$

onde r_{poro} é o raio médio do poro, T é a temperatura (K) e M é a massa molecular da espécie que está se difundindo.

Como é possível haver uma limitação por transferência de massa no filme, a mesma foi considerada:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = K_F \cdot a \cdot \tau \cdot (C - C^*) \quad (3.19)$$

onde C^* é a concentração molar na interface fluido/adsorvente na superfície da partícula, \bar{q} é a concentração média adsorvida no adsorvente, K_F é a constante de transferência de massa no filme e a é área superficial externa por unidade de volume da partícula.

Para estimar o valor da constante de transferência de massa no filme (K_F), devido aos baixos valores de Reynolds empregados (regime laminar), foi utilizada a relação dada pela equação (3.20):

$$Sh = 2 + 1,1 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{0,6} \quad (3.20)$$

O valor do número de Peclet pode ser obtido calculando-se a dispersão axial (Ruthven, 1984):

$$D_{ax} = \gamma_1 \cdot D_m + \gamma_2 \cdot d_{eq} \cdot v \quad (3.21)$$

onde $\gamma_1 = 0,45 + 0,55 \cdot \varepsilon$, $\gamma_2 = 0,5$, $d_{eq} = 0,54 \text{ cm}$ e os valores de D_m foram obtidos pela equação (3.17).

Condições iniciais e de contorno propostas (Ruthven, 1984):

$$\text{em } \theta = 0: \bar{q} = 0, C = 0 \quad (3.22)$$

$$\text{em } x = 0: C = C_0 \quad (3.23)$$

$$\text{em } x = 1: \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (3.24)$$

3.4.2 Materiais Carbonosos

Em pressão ambiente grafite hexagonal é a forma alotrópica mais estável de carbono. A conversão de grafite em diamante requer altas pressões, pois a densidade do diamante é mais alta que a de grafite. Como diamante é a fase metaestável, é necessário diminuir a temperatura antes da liberação da pressão, para evitar a decomposição do grafite. Negros de fumo são formados quando vapores de carbono são resfriados rapidamente, consistindo de conglomerados de constituintes de grafite nanocristalino (Scharff, 1998).

Novas formas de carbono foram descobertas nos últimos tempos, como fullerenos e nanotubos. Esses materiais são formados sob controle cinético, iniciando de um plasma de carbono (3000-8000 K). Na presença de gases nobres sob pressão, esses plasmas são extingüidos para produzir estruturas fechadas tipo casca, entre outros componentes (Scharff, 1998).

Em termos amplos, os materiais carbonosos são diferenciados por serem não-grafitizáveis ou grafitizáveis, sendo isso uma medida de sua conversibilidade para carbono grafitico tridimensional pelo aquecimento a cerca de 3000°C (Marsh, 1987).

Carbono em diferentes formas possui um importante papel em muitas indústrias. A maior parte dos carbonos industriais é produzida a partir de algum material carbonoso natural como carvão, óleo, turfa e madeira através de algum processo térmico. Os coques são obtidos como um resíduo após a remoção de componentes voláteis de um material carbonoso. Usualmente a estrutura desses materiais é ligeiramente porosa, a menos que um processo adequado de ativação tenha sido aplicado. Nesse caso, têm-se os carvões ativados, que são materiais com uma bem desenvolvida e acessível estrutura porosa interna (Wigmans, 1989).

As características importantes dos materiais carbonosos são sua estrutura porosa (tamanho médio dos poros e distribuição do tamanho dos poros) e sua química superficial (grupos funcionais e sua distribuição). Os grupos funcionais têm uma função importante em aplicações que envolvem quimissorção e reações químicas entre carbono e reagentes químicos. Na

adsorção física de muitas substâncias, como hidrocarbonetos em carvão ativado, a estrutura porosa tem um papel dominante (Do *et al.*, 2001).

A seguir são abordados os temas da química superficial e estrutura porosa. Carvões ativados são descritos na seqüência. Turfa também é abordada, incluindo suas características, origem, composição e empregos. A pirólise e ativação desse material carbonoso também são descritas.

3.4.2.1 Química Superficial

A maioria das aplicações dos materiais carbonosos envolve interações interfaciais nas quais diferentes substâncias nas fases gasosa ou líquida acessam a superfície carbonácea. Assim, a química superficial é umas das propriedades mais importantes desses materiais (Montes-Morán *et al.*, 2004, Domingo-Garcia *et al.*, 2002).

A química superficial do carbono assume tradicionalmente a existência de uma variedade de complexos superficiais formados pela combinação de átomos de carbono com outros elementos, como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e enxofre (Montes-Morán *et al.*, 2004). O mais importante desses elementos é o oxigênio, que em óxidos superficiais pode estar ligado na forma de vários grupos funcionais, os quais são similares aos conhecidos da química orgânica (Boehm, 2002).

A presença de grupos funcionais proporciona aos materiais carbonosos caráter ácido-básico e propriedades redox (Rodríguez-Reinoso, 1998, Montes-Morán *et al.*, 2004). Existe um consenso que as propriedades superficiais ácidas são causadas pela presença de grupos carboxílicos, lactonas, lactóis e grupos hidroxílicos de caráter fenólico. Embora a origem da basicidade superficial ainda esteja em discussão, vários modelos de grupos oxigenados têm sido propostos: estruturas de cromeno, grupos quinonas ou dicetonas e grupos tipo-pironas. Não há consenso sobre a força desses grupos como base, nem sobre a extensão de sua contribuição para a basicidade global dos

materiais carbonosos (Montes-Morán *et al.*, 2004, Boehm, 2002). A Figura 3.6 apresenta alguns dos grupos funcionais oxigenados descritos acima.

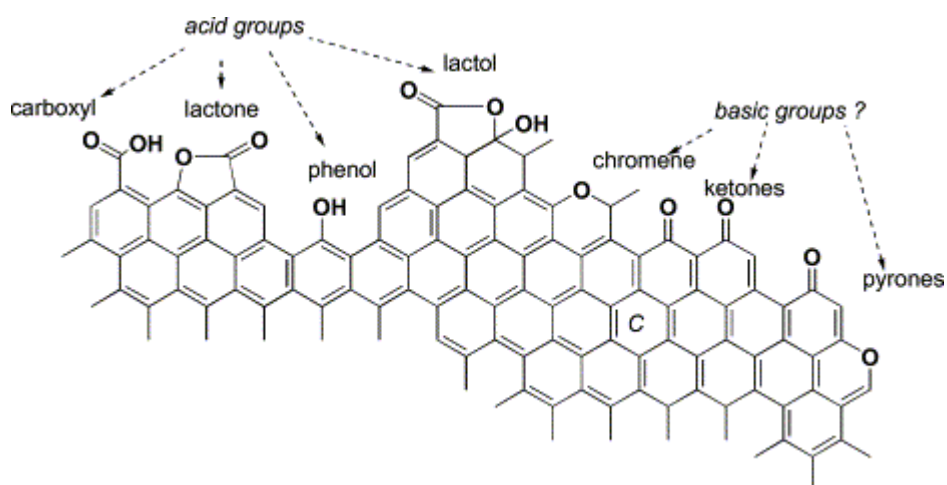


Figura 3.6: grupos funcionais oxigenados ácidos e básicos em superfícies carbonáceas (Montes-Morán *et al.*, 2004).

Outro hetero átomo importante nos materiais carbonosos é o nitrogênio, que pode derivar do precursor ou pode ser introduzido através de tratamentos adicionais. Os grupos superficiais nitrogenados em materiais carbonosos são apresentados na Figura 3.7. Esses grupos são: (1) complexos piridínicos – N-6,

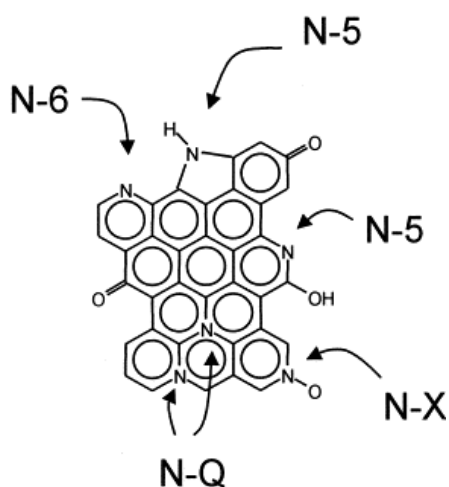


Figura 3.7: representação dos complexos superficiais nitrogenados mais frequentemente encontrados nos materiais carbonosos (László *et al.*, 2001).

(2) complexos pirrólicos – N-5, (3) piridonas – também denominadas N-5, (4) nitrogênio quaternário – N-Q, (5) complexos N-piridínico-óxido – N-X (Biniak *et al.*, 1997, László *et al.*, 2001). Os grupos superficiais contendo nitrogênio, especialmente na forma piridínica, resultam em propriedades básicas (Szymanski *et al.*, 2004). Devido ao seu caráter básico, nitrogênio piridínico tem forte afinidade com moléculas ácidas (Huang & Teng, 2003).

Grupos superficiais nitrogenados foram identificados em materiais carbonosos após a reação com NO, inclusive em materiais que inicialmente não continham nitrogênio (Suzuki *et al.*, 1994, Chambrion *et al.*, 1997b, García *et al.*, 2004). Enquanto na redução de NO com NH₃ (processo RCS), usando materiais carbonosos como catalisadores, foi verificado que existe uma correlação entre atividade catalítica e conteúdo de nitrogênio superficial (Szymanski *et al.*, 2004, Huang & Teng, 2003).

Os métodos para determinação dos vários tipos de funções superficiais incluem técnicas titulométricas, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS – *x-ray photoelectron spectroscopy*), espectroscopia de dessorção térmica e medidas eletrocinéticas (Boehm, 2002). A identificação dos grupos funcionais por técnicas titulométricas foi desenvolvida por Boehm (1994), na qual carbono reage com uma série de bases e a quantidade de base neutralizada é medida (Toles *et al.*, 1999, Domingo-García *et al.*, 2002).

Na Tabela 3.2 são apresentados alguns dados encontrados na literatura para os diversos grupos superficiais ácidos e também para os grupos superficiais básicos, obtidos pelo método de Boehm. Os materiais carbonosos estudados por Szymanski *et al.* (2004) foram obtidos de um carvão ativado comercial, o qual foi quimicamente modificado, sendo denominados da seguinte forma: CA-TT – tratado termicamente a 800°C por 3h, CA-Ox – oxidado com ácido nítrico concentrado a 80°C por 3h, CA-TTN – CA-TT aquecido em amônia a 900°C por 2h, e CA-OxN – CA-Ox aquecido em amônia a 900°C. Domingo-García *et al.* (2002) determinaram os grupos superficiais dos seguintes materiais carbonosos: GA – carvão ativado comercial, GA-ox1 –

Tabela 3.2: dados de grupos funcionais ácidos e básicos [meq/100g] obtidos por Szymanski *et al.* (2004)^A e Domingo-García *et al.* (2002)^B.

Amostra	Ácidos					Básicos
	AC ¹	L ²	F ³	C ⁴	T ⁵	
CA-TT ^A	0,0	1,0	12,4	8,9	22,3	42,0
CA-TTN ^A	0,0	2,5	7,5	21,7	31,7	63,2
CA-Ox ^A	72,5	38,2	55,6	39,1	205,4	13,1
CA-OxN ^A	0,0	4,0	6,8	21,3	35,7	72,2
GA ^B	15,5	9,5	39,5	-	-	3,2
GA-ox1 ^B	17,5	19,1	50,3	-	-	8,2
GA-ox2 ^B	18,0	21,9	49,9	-	-	2,4
GA-O2P ^B	33,8	12,6	70,2	-	-	37,7
C0 ^B	4,3	0,0	3,9	-	-	48,9
C20 ^B	4,3	0,0	3,1	-	-	77,4

¹ ácidos carboxílicos; ² lactonas; ³ fenóis; ⁴ carbonila; ⁵ grupos funcionais ácidos totais

GA oxidado com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, GA-ox2 – GA oxidado com H_2O_2 , GA-O2P – GA tratado com oxigênio plasma, C0 – coque de casca de amêndoa, C20 – C0 ativado com CO_2 .

A espectroscopia fotoeletrônica de raios-X proporciona informações sobre a distribuição/concentração elementar superficial e a estrutura química da camada mais externa (3-4 nm) da superfície do sólido exposta. A deconvolução dos espectros também pode ser usada para identificar/quantificar grupos funcionais superficiais dos materiais carbonosos. Embora XPS seja capaz de detectar diferentes estados de ligação de ambos, do carbono e dos hetero átomos, essa técnica não consegue distinguir C-C de C-H, sendo que o H não pode ser detectado em absoluto (Lee & Reucroft, 1999, László *et al.*, 2001).

A deconvolução divide os espectros XPS em vários picos os quais são associados com determinadas ligações encontradas, por exemplo, em materiais carbonosos. Sendo essas ligações características de grupos

superficiais específicos, a natureza química da superfície dos materiais carbonosos pode ser determinada.

Na Tabela 3.3 apresentam-se as energias de ligação do carbono (espectro C 1s) em materiais carbonosos, sendo que CI, CII, CIII, CIV correspondem às ligações C-C, C-O- (éter ou hidroxila), C=O (carbonila) e O-C=O (carboxila), respectivamente.

Tabela 3.3: energia eletrônica das ligações de carbono – espectro C 1s (eV).

CI	CII	CIII	CIV	Referência
-	285,9	287,2	288,9	Shibagaki & Motojima, 2000
285	286,6	288	289,2	Perry & Grint, 1983
284,4	285,9	287,4	288,9	Darmstadt <i>et al.</i> , 2002

Na Tabela 3.4 as energias de ligação carbono-oxigênio (espectro O 1s) são apresentadas, sendo que 1, 2, 3, 4 e 5 correspondem às ligações C=O, C-O-, O=C-OH (ácidos carboxílicos), água adsorvida e oxigênio adsorvido, respectivamente. Algumas referências encontraram valores diferentes para ligação C=O nas quinonas e em ésteres e anidridos. Alguns pesquisadores também conseguiram identificar a ligação C-O- em éteres, fenóis e hidroxilas,

Tabela 3.4: energia eletrônica das ligações de carbono-oxigênio – espectro O 1s (eV).

1		2		3	4	5	Referência
qui- nonas	Ésteres, anidridos	Éter, fenóis, hidroxilas	Ésteres e anidridos				
530,5	532,2	532,2	533,6	535,1	536,9	-	Shibagaki & Motojima, 2000
	531,1	532,8 (C-OH)	-	-	535,1	537,6	Darmstadt <i>et al.</i> , 2002
	530,4 – 530,8	532,4 – 533,1	-	-	534,8 – 535,6		Biniak <i>et al.</i> , 1997
-	531,1	532,3	533,3	534,2	536,1	-	Zielke <i>et al.</i> , 1996
	531,1	532,4 – 533,1	-	534,2 535,6	-	534,2 535,6	Kang & Lee, 2004

e em ésteres e anidridos. Outras energias de ligações de oxigênio são apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: energia eletrônica de ligações do oxigênio – espectro O 1s. Fonte: NIST XPS Database, 2004.

Composto	Energia de ligação (eV)
CuO	529,5 – 530,7
Cu ₂ O	530,2 – 531,1
Cu(OH) ₂	530,9 – 531,2
CaO	529,4 – 531,3
CaSO ₃	531,9
CaSO ₄	532,0 – 532,9
SiO ₂	532,3 – 534,3
SiO	532,5

Na Tabela 3.6 têm-se as energias de ligação das diferentes formas de nitrogênio encontradas na superfície de materiais carbonosos. Essas formas de nitrogênio foram apresentadas na Figura 3.7, sendo que N-6 corresponde aos complexos piridínicos, N-5 aos complexos pirrólicos, piridonas, N-Q corresponde ao nitrogênio quaternário, N-X são complexos N-piridínico-óxido, -NO é o complexo nitroso e -NO₂ o complexo tipo nitro. De acordo com os dados da Tabela 3.6 os complexos pirrólicos, piridonas e complexo nitroso

Tabela 3.6: energia eletrônica de ligação dos complexos nitrogenados – espectro N 1s (eV).

N-6	N-5	Piridonas	N-Q			-NO	-NO ₂	N-X	Referência
			C ¹	V ¹	P ³				
398,7	400,2	400,2	399,2	401,7	401,7	400,2	406,1	403,1	García <i>et al.</i> , 2004
398,8	400,4	-	401,5		-	-	406	403,0	Chambrion <i>et al.</i> , 1997b
398,9	400,4	400,6	401,2			400,1	406,1	403,0	Pels <i>et al.</i> , 1995

¹ Central, ² Vale, ³ N-piridínico com forte interação com funcionalidades de oxigênio ou com hidrogênio de grupos OH.

apresentam energias de ligação muito próximas, por isso é impossível a distinção entre essas formas de nitrogênio.

Na Tabela 3.7 apresentam-se os dados para as ligações do cobre (Cu 2p_{3/2}).

Tabela 3.7: energia eletrônica das ligações do cobre – espectro Cu 2p_{3/2}.
Fonte: NIST XPS Database, 2004.

Composto	Energia de ligação (eV)
Cu	932,2 – 933,1
Cu ₂ O	932,0 – 932,7
CuO	932,7 – 934,2
Cu(OH) ₂	934,4 – 935,1

3.4.2.2 Caracterização da Estrutura Porosa

Uma característica de interesse especial que controla as aplicações dos materiais carbonosos é a sua estrutura porosa (Lozano-Castelló *et al.* 2004). A acessibilidade da superfície dos materiais porosos aos gases e líquidos é de grande importância em processos de adsorção e também em reações heterogêneas (Ciola, 1981).

A IUPAC estabeleceu uma classificação dos poros de acordo com a largura dos poros (o menor diâmetro do poro). Os poros são divididos em três categorias: microporos ($w < 2$ nm), mesoporos (2 nm $< w < 50$ nm) e macroporos ($w > 50$ nm). Os microporos possuem dois subgrupos, chamados de ultramicroporos ($w < 0,7$ nm) e supermicroporos ($0,7$ nm $< w < 2,0$ nm) (Kaneko, 1994).

A caracterização da estrutura porosa usualmente inclui a determinação da área superficial, volume de poros e distribuição do tamanho dos poros (Scott Kassel & Drago, 1997, Mahajan & Walker Jr., 1978). Várias técnicas têm sido usadas para caracterizar a estrutura de materiais porosos. Técnicas modernas, como microscopia eletrônica, e medidas clássicas, como adsorção e

dessorção de gases e líquidos, têm sido aplicadas. Medidas de adsorção são muito empregadas por que elas podem ser usadas para obtenção de propriedades estruturais básicas e proporcionar informações diretas da microestrutura do material (Gil, 1998).

Os adsorbatos normalmente empregados na caracterização de sólidos porosos incluem N_2 , CO_2 , Ar e benzeno (Lozano-Castelló *et al.*, 2004, Gil, 1998). Entre eles, a adsorção de N_2 a $-196^\circ C$ é a mais amplamente usada, da qual se determinam a área superficial, normalmente através da isoterma de BET, e a distribuição do tamanho dos poros (Lozano-Castelló *et al.*, 2004, Sing, 2001, Le Page *et al.*, 1987).

3.4.2.3 Carvões Ativados

Carvões ativados são usados como adsorventes para fases líquidas ou gasosas, bem como em aplicações em catálise, tanto como suporte para as fases ativas ou como o próprio catalisador (Lahaye, 1998, Figueiredo *et al.*, 1999).

Carvões ativados em aplicações comerciais são normalmente preparados a partir de turfa, carvão, linhito, madeira e casca de coco. Os resíduos da ativação possuem um grande volume de poros e, como esse volume é originado de poros de diâmetro muito pequeno, a área superficial interna é alta. Carvões ativados têm área superficial interna na faixa de 500 a 1500 $m^2 \cdot g^{-1}$, e essa área enorme é umas das propriedades que os tornam adsorventes eficientes (Wigmans, 1989).

Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor. Também a produtividade e facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor. Existem dois processos de produção de carvões ativados: a ativação física e a ativação química. (Soares, 2001).

A produção de carvões ativados através da ativação física envolve duas etapas: a carbonização e a ativação do produto carbonizado. Em processos industriais, estas duas etapas normalmente são executadas simultaneamente (Hu *et al.*, 2001, Soares, 2001).

A carbonização consiste de um tratamento térmico de decomposição (pirólise) dos materiais carbonosos em atmosfera inerte. Essa etapa elimina heteroátomos tais como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio como produtos gasosos voláteis. Os átomos de carbono elementar residuais são então agrupados em pilhas de chapas aromáticas lisas conhecidas como cristalitos gráficas elementares. A disposição desses cristalitos é irregular, deixando interstícios livres entre eles, e aparentemente como resultado da deposição e decomposição de alcatrões, esses espaços são preenchidos ou bloqueados com carbono desorganizado. Por isso, poros muito finos e fechados são criados nessa etapa (Hu *et al.*, 2001, Rodríguez-Reinoso, 1998).

A ativação tem a finalidade de aumentar a área superficial do material carbonizado, através do aumento dos diâmetros dos poros finos e a criação de novos. Consiste na gaseificação do material carbonizado pela oxidação com vapor de água, dióxido de carbono, ar ou qualquer mistura desses gases, em uma faixa de temperatura entre 800°C e 1100°C. Durante a ativação, o carbono desorganizado contido no material carbonizado é o primeiro a reagir com os gases do processo de ativação, expondo a superfície dos cristalitos elementares à ação dos gases ativantes (Hu *et al.*, 2001, Wigmans, 1989). Em geral, a gaseificação com H₂O ocorre com uma velocidade maior do que a gaseificação com CO₂ (José, 1989).

Os graus de carbonização e de ativação são caracterizados pelo parâmetro *burn-off*, que é dado pela expressão (3.25) a seguir, sendo m_i a massa inicial e m_f a massa final (Soares, 2001). Nesse trabalho será empregada a expressão Grau de Conversão (GC) ao invés de *burn-off*.

$$GC = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (3.25)$$

Na ativação química, a carbonização e ativação são realizadas em uma única etapa pela decomposição térmica do material precursor não carbonizado impregnado com substâncias que restringem a formação de alcatrão. Essas substâncias são chamadas de agentes ativantes e incluem cloreto de zinco, ácido fosfórico e hidróxido de potássio. Esses agentes devem ser removidos através de lavagens, para revelar a estrutura porosa do material (Hu *et al.*, 2001, Wigmans, 1989).

3.4.2.4 Turfa

Turfa é um material oriundo do acúmulo de restos de vegetais, em variados graus de decomposição, em ambientes subaquáticos rasos. A turfa *in situ* contém, em geral, 90% ou mais de água; quando recolhida e seca ao ar, esse teor diminui para valores médios próximos de 40% (Süffert, 1998).

Áreas com turfa, chamadas de turfeiras, são os tipos de áreas alagadas mais abundantes no mundo, representando de 50 a 70% de todas as áreas alagadas e cobrindo mais de 4 milhões de km². Existem em todos os continentes, desde os trópicos até as zonas polares, e do nível do mar até altas altitudes. Turfeiras proporcionam uma ampla variedade de ambientes naturais selvagens, suportando importante diversidade biológica. Essas áreas têm uma função importante em manter a qualidade da água fresca, estoques e seqüestro de carbono, e arquivos geoquímicos. Turfeiras contêm 1/3 do carbono contido no solo e 10% do volume de água fresca do mundo. Além disso, essas áreas contribuem para importantes valores sociais, econômicos e culturais para comunidades humanas no mundo inteiro (IMCG/IPS, 2002).

A turfa contém uma mistura complexa de materiais orgânicos, sendo que os resíduos mais estáveis dos tecidos das plantas são predominantes. Açúcares simples, aminoácidos e outros componentes solúveis em água dos tecidos vivos estão presentes em baixa concentração, e podem estar inteiramente ausentes na turfa. Entre as substâncias que podem estar presentes na turfa, tem-se: ceras e materiais resinosos; ácidos húmicos;

carboidratos relacionados com a celulose; algumas substâncias similares às proteínas; e ligninas, que na maior parte das plantas vivas fortalece as fibras de celulose para dar integridade às folhas, galhos e raízes. Outras substâncias, com exceção da água e compostos inorgânicos, encontram-se presentes somente em pequenas quantidades. A composição da turfa varia com a localização e profundidade inclusive dentro de uma mesma turfeira. Variações de um depósito de turfa para outro são muito maiores (Fuchsman, 1980).

A classificação da turfa é feita através do seu estágio evolutivo ou grau de humificação pela escala de Van Post. Essa escala classifica a turfa em 10 graus, desde H1 (sem decomposição) até H10 (completamente decomposta e fluída). A turfa dos graus H1 até H4 é classificada como “fibrosa” por apresentar estrutura vegetal de fibras ainda nitidamente reconhecível; a dos graus H5 até H7 é “hêmica”, com matéria medianamente decomposta e restos vegetais pouco reconhecíveis; a dos graus H8 até H10 é “sáprica”, com matéria vegetal fortemente ou totalmente decomposta, remanescendo poucos resíduos fibrosos (Süffert, 1998).

Entre os diversos usos da turfa, destaca-se o seu uso como substrato para produção horticultural e silvicultural, formando a base do meio de crescimento, sendo rapidamente disponível, uniforme, com alto desempenho e custo efetivo. Em 1999, aproximadamente 40 milhões de m³ de turfa foram usados na horticultura globalmente (IMCG/IPS, 2002).

A turfa também é usada como combustível. Para essa finalidade, a turfa pode ser usada moída ou extrudada. É possível utilizar a turfa, para fins energéticos, de várias maneiras: queima direta, processamento em briquetes, pelotas ou coque e conversão em combustíveis líquidos ou gasosos (BRASIL, 1983).

3.4.2.5 Pirólise da Turfa

A pirólise converte a turfa de um material contendo grande quantidade de hidrogênio e oxigênio em um material com um alto conteúdo de carbono.

Através do aquecimento, a turfa libera gases de decomposição, contendo considerável quantidade de vapor de água e quantidades menores de substâncias contendo carbono: dióxido de carbono, monóxido de carbono e alguns compostos orgânicos de baixo peso molecular. O resíduo torna-se progressivamente mais rico em conteúdo de carbono enquanto diminui a sua massa. Desde que os resíduos inorgânicos são não voláteis, o resíduo carbonáceo aumenta em conteúdo de cinzas (Fuchsman, 1980).

As aplicações comerciais dos produtos carbonizados, e dos materiais volatilizados durante a pirólise, determinam quais as formas de turfa que podem ser usadas, qual equipamento é o mais adequado para o processamento, e quão prolongado e severo deve ser o aquecimento (Fuchsman, 1980).

O curso da pirólise da turfa, com o aumento da temperatura, passa por vários estágios distinguíveis, mas sobrepostos. Quando a turfa é aquecida da temperatura ambiente até 110°C, a água livre absorvida é evaporada. A turfa encolhe enquanto isso acontece, e mudanças ocorrem na estrutura coloidal do material. Acima de 110°C, a polimerização de ceras e resinas inicia e a turfa endurece e torna-se menos hidrofílica. Acima de 160°C, CO₂ e CO são liberados em conjunto com a água ligada coloidalmente. Entre 200°C e 320°C, celulose, pentosanas e pectinas são decompostas. A cerca de 280°C, alcatrão começa a aparecer, em conjunto com gases como NH₃, H₂, CH₄ e hidrocarbonetos mais pesados. A partir de 320°C até 450°C, ligninas e betume, isto é, substâncias húmicas são decompostas. A maior parte do alcatrão e dos gases de pirólise são liberados nesse regime. Por volta de 700°C, todos os compostos alifáticos foram totalmente decompostos e a turfa original encolheu em volume cerca de 70% para dar uma produção de coque de aproximadamente 40% em peso (Spedding, 1988).

O tipo de resíduo carbonoso produzido depende da temperatura final atingida no processo de pirólise. Até 300°C o resíduo é muito mole; entre 300°C e 600°C é semicoque, enquanto coque mesmo é formado acima de 600°C, endurecendo bastante acima de 850°C (Spedding, 1988).

Freitas *et al.* (1997) prepararam coque de turfa através da pirólise em atmosfera de nitrogênio em temperaturas de 300°C a 1000°C. A turfa aumentou seu conteúdo de carbono de cerca de 55% em peso (livre de cinzas) para cerca de 80% a 600°C e em torno de 90% após 700°C, não variando muito para temperaturas maiores. Medidas do conteúdo de enxofre mostraram uma variação entre 0,7% em peso (turfa seca a 100°C) e 0,8% em peso (turfa pirolisada a 1000°C). A densidade do sólido atingiu valores de $\approx 1,70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\approx 1,85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $\approx 2,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, para pirólise realizada a 600°C, 700°C e 800°C, respectivamente.

3.4.2.6 Carvão Ativado de Turfa

O coque de turfa pode ser usado para produção de carvão ativado (Roy *et al.*, 1983). Carvão ativado de turfa é produzido a partir de turfa nos Países Baixos pela Norit N. V. Uma pequena fábrica de carvão ativado na Irlanda é conduzida pela Irish Ceca Ltd. (Fuchsman, 1980).

O principal método para converter coque de turfa em carvão ativado é o tratamento com vapor de água (Fuchsman, 1980). O vapor de água penetra profundamente no coque de turfa para dar uma estrutura microporosa uniforme (Spedding, 1988). A faixa de temperatura normalmente empregada é de 700 a 1100°C. Entretanto, a taxa de aumento dos poros pode ser lenta abaixo de 900°C, tornando-se economicamente inviável. Acima de 1100°C, as reações de oxidação ocorrem predominantemente na superfície externa das partículas, o que resulta em perda na produtividade (isto é, o coque é convertido em gases), sem um significativo aumento no tamanho dos poros (Fuchsman, 1980).

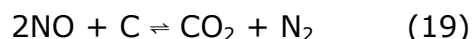
Na Finlândia, estudos foram feitos em planta piloto sobre a conversão de coque de turfa em carvão ativado. O coque foi tratado com vapor de água a cerca de 900°C. O carvão ativado obtido foi de boa qualidade, possuindo uma área superficial (BET) de 675 – 1000 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e um volume de microporos de 0,38 – 0,43 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (Roy *et al.*, 1983).

É possível produzir carvão ativado de turfa através de ativação química, usando cloreto de zinco, ácido fosfórico ou sulfeto de potássio. A temperatura de ativação é geralmente mais baixa (400 - 800°C) da que é usada na ativação com vapor de água (Roy *et al.*, 1983, Spedding, 1988). A ativação química da turfa produz um carvão ativado de qualidade inferior ao produzido por ativação com vapor de água (Fuchsman, 1980).

Carvão ativado de turfa foi produzido por Claudino (2003) através de ativação com vapor de água. A turfa foi pirolisada a 800°C em atmosfera inerte. A ativação também foi realizada a 800°C. A turfa ativada apresentou área superficial BET de 700 m²·g⁻¹ e volume de microporos de 0,32 cm³·g⁻¹. Esse carvão ativado foi usado em experimentos de adsorção de fenol e de óxido nítrico, sendo que a capacidade de adsorção de fenol foi maior que o obtido pelo carvão ativado comercial Norit PK 3-5.

3.4.3 Mecanismo da Reação NO-C

Do ponto de vista estequiométrico, a reação NO-carbono é bastante simples, especialmente a baixas temperaturas, quando CO₂ é o único produto contendo carbono:



mas complicações rapidamente tornam-se aparentes quando CO ou N₂O são observados entre os produtos da reação, ou quando NO₂ e O₂ são considerados como reagentes adicionais (Illán-Gómez *et al.*, 1996).

O mecanismo da redução de NO com carbono é bastante complexo, envolvendo vários processos, como quimissorção, dessorção de complexos superficiais e liberação de produtos durante a gaseificação. Por isso, vários aspectos dessa reação ainda não são completamente entendidos. Embora pareça que há um consenso que a primeira etapa na reação de NO com carbono é a quimissorção de NO, ainda não há dados suficientes para obter uma visão completa do mecanismo da reação. Além disso, a natureza dos

sítios ativos nos quais carbono pode reduzir NO para N₂ ainda não está bem definida. Alguns resultados indicam que os sítios ativos correspondem a sítios de carbono livre, enquanto outros relacionam os sítios ativos à presença de grupos superficiais oxigenados no carbono (Illán-Gómez *et al.*, 1993, García & Mondragón, 2004).

A chave para entender as reações gás-carbono está nos complexos superficiais ativos, e os complexos superficiais oxigenados possuem um papel dominante nas reações envolvendo gases contendo oxigênio, como NO. Entretanto, é importante notar que muitos dos grupos superficiais são estáveis somente em temperaturas próximas da ambiente e, assim, não devem ter nenhum papel nas reações de gaseificação que ocorrem em temperaturas muito mais altas (Chen *et al.*, 1993).

Existem duas questões de interesse, as quais seriam úteis para classificar alguns aspectos do mecanismo, a saber, o comportamento da adsorção de NO na superfície do carbono, e as rotas da formação de N₂, CO e CO₂ (Li *et al.*, 1998).

3.4.3.1 Adsorção de NO

Em temperaturas abaixo de 200°C, o tipo de interação que ocorre entre óxido nítrico e materiais carbonosos é a adsorção, que pode ser do tipo física ou quimissorção. Desse modo, nessas temperaturas não ocorre a gaseificação do material carbonoso (García & Mondragón, 2004).

Vários pesquisadores observaram que a adsorção de NO é do tipo física, principalmente em temperaturas próximas da ambiente (Xia *et al.*, 1999, Zhu *et al.*, 2000), mas esse tipo de interação também foi verificado em temperaturas superiores (85°C) (Claudino *et al.*, 2004). Alguns autores postularam como sítios para adsorção física os complexos de oxigênio (Li *et al.*, 1998). Para a adsorção física, Claudino *et al.* (2004) concluíram que a capacidade de adsorção de NO depende tanto dos grupos funcionais oxigenados como da área superficial BET.

A adsorção de NO em materiais carbonosos resulta em complexos superficiais (Yang *et al.*, 2000a). Através da dessorção a temperatura programada (TPD) foi verificado que nitrosil ou complexo nitroso, C(NO), é a espécie fisicamente adsorvida (Zhu *et al.*, 2000).

De acordo com Teng & Suuberg (1993) a quimissorção de NO sobre coques pode ser separado em dois caminhos distintos: um como uma quimissorção reversível formando complexos superficiais de óxido nítrico C(NO) e o outro como uma quimissorção irreversível produzindo N₂ e óxidos superficiais C(O) e C(O₂). O caminho reversível é governado por isotermas que são lineares com a pressão parcial de NO, dentro da faixa de pressões estudadas. O calor de adsorção é de aproximadamente 42 kJ·mol⁻¹ (≈ 10 kcal·mol⁻¹). Esse valor indica quimissorção (aparentemente não dissociativa), eis que é significativamente maior que o de fisissorção, geralmente menor que 20 kJ·mol⁻¹ (≈ 4,8 kcal·mol⁻¹).

A formação de complexos nitrogenados e oxigenados foi observada, através de análises de XPS, na quimissorção de NO em coque de carvão sub-betuminoso. A formação de complexos oxigenados foi maior que a formação de complexos nitrogenados. Isso sugere que ocorreu de forma significativa a quimissorção dissociativa de NO, acompanhada pela liberação de N₂. A formação de um dímero ((NO)₂ adsorvido) tem sido proposta como um possível mecanismo para explicar a redução de NO a N₂, em baixas temperaturas (García *et al.*, 2002).

De um modo geral, a formação de complexos oxigenados e a liberação de N₂, em temperaturas abaixo de 200°C, é descrita pela seguinte reação (Li *et al.*, 1998):



Segundo Yang & Kaneko (2002), a adsorção irreversível de NO em fibras de carbono ativadas, e impregnadas com nitrogênio, aumenta com a concentração de nitrogênio. De acordo com análises de XPS, a adsorção

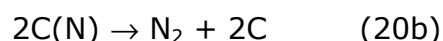
irreversível de NO está relacionada com sítios de nitrogênio quaternário, os quais possuem forte interação com NO.

3.4.3.2 Reação de Gaseificação

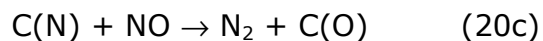
A reação de gaseificação propriamente dita inicia com a liberação de complexos oxigenados na forma de CO₂, o que ocorre a cerca de 500°C para o negro de fumo (Yang *et al.*, 2000a) e entre 250°C - 400°C para carvões ativados (Illán-Gómez *et al.*, 1999 e 1993).

Além disso, N₂ também é um produto significativo a altas temperaturas, implicando na existência de complexos contendo-N de longa vida, os quais são capazes de dessorver N₂ na ausência de NO. Foi proposto, com base no trabalho de Zarifyanz *et al.* (citado por Li *et al.*, 1998), que a adsorção de NO também ocorre em uma orientação N para baixo com a formação de complexos contendo-N - C(N).

Suzuki *et al.* (1994), Chambrion *et al.* (1997b) e García *et al.* (2004) observaram a formação de espécies superficiais de nitrogênio, durante a reação NO-carbono, através de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). Esses estudos confirmam a existência de espécies C(N), os quais são responsáveis pela liberação de N₂ a altas temperaturas. Assim, a reação (20), se aplicada em um regime de temperatura mais alto, poderia ser dividida em duas etapas:

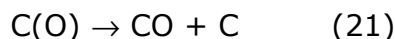


Chambrion *et al.* (1997a, 1998) realizaram experimentos usando gases isótopos. O gás reagente foi alterado de ¹⁴N¹⁶O para ¹⁵N¹⁸O durante a reação com carbono. O aparecimento de ¹⁴N¹⁵N imediatamente após a introdução de ¹⁵N¹⁸O sugere fortemente que a rota principal para formação de N₂ é como segue:

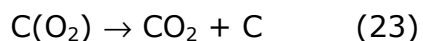
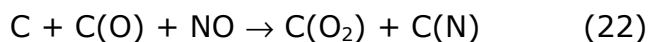


Não é fácil para dois átomos de nitrogênio se combinarem na superfície de um material carbonoso, como na reação (20b), devido às pequenas concentrações. Entretanto, os experimentos com isótopos não eliminam totalmente a possibilidade da reação (20b), pois uma pequena quantidade de $^{14}\text{N}_2$ foi observada nesses experimentos. Talvez essa reação seja mais importante a temperaturas acima de 1000°C , onde a mobilidade das espécies superficiais de nitrogênio aumentaria e assim a chance de dois átomos de nitrogênio formar uma ligação tripla se torna maior.

Dessorção de C(O) para formar CO é uma importante etapa para todos os processos práticos de oxidação de carbono, e deve estar presente em um modelo mecanístico:



A rota para formação de CO_2 foi proposto como segue:



A importância desse modelo de reação é a introdução da idéia de que há sítios com alta frequência de renovação nos quais a dessorção de espécies superficiais é rápida. Assim, esses sítios estão vazios em condições de gaseificação (Li *et al.*, 1998).

Matzner & Boehm (1998) sugeriram que a quimissorção de NO pode estar associada com uma transferência de elétrons da superfície do material carbonoso para as moléculas de NO. Segundo os autores, quando átomos de carbono dentro das camadas de grafeno são substituídos por átomos de nitrogênio, seus elétrons extras devem ocupar estados de maior energia, sendo transferidos para as espécies adsorvidas. Assim, parece razoável supor

que uma transferência de elétrons ocorra para o NO, ou (NO)₂, adsorvido. As espécies resultantes serão diamagnéticas, e muito provavelmente diméricas, também, como o íon hiponitrito. Um modelo para as reações de transferência de elétrons é apresentado na Figura 3.8. Hiponitritos são altamente reativos, e eles podem facilmente oxidar a superfície carbonosa. A formação de N₂ é facilitada pela existência da ligação N-N.

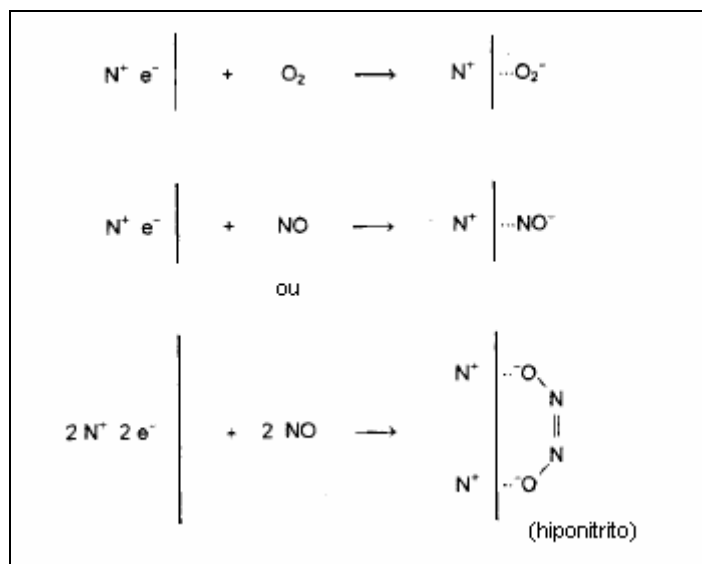


Figura 3.8: modelos para transferência de elétron com materiais carbonosos com átomos de nitrogênio substituindo átomos de carbono, para O₂ e NO adsorvidos (as linhas verticais simbolizam a superfície do material carbonoso) (Matzner & Boehm, 1998).

O mecanismo da reação NO-carbono sofre uma mudança significativa em uma temperatura em torno de 650°C, revelada por uma mudança na energia de ativação aparente para o processo. Essa mudança no mecanismo reflete a transição de um processo no qual a dessorção dos complexos superficiais formados durante a reação é a etapa controladora da redução de NO (temperaturas menores que 650°C), para um processo em que a dessorção de óxidos ocorre rapidamente (sítios com alta frequência de renovação) e a quimissorção dissociativa de NO controla a redução (temperaturas maiores que

650°C). Não há uma mudança abrupta no mecanismo, mas uma transição gradual em torno de 650°C (Teng *et al.*, 1992, García & Mondragón, 2004).

A mudança no mecanismo também pode ser comprovada pela mudança nos produtos formados. Abaixo de 650°C os principais produtos são N₂ e CO₂, mas acima CO também é formado (Jones *et al.*, 1999). Assim, abaixo de 650°C, é bem provável que o mecanismo envolva as reações (20a), (20c), (22) e (23), enquanto acima dessa temperatura, as reações (20a), (20c) e (21) devem ser as dominantes do mecanismo.

3.4.4 Cinética da Reação NO-C

Em geral, existem dois métodos para tratar dados experimentais para determinar os parâmetros cinéticos. Um é assumir um conjunto de reações ou mecanismos elementares que podem ser incorporados em uma equação global, como a expressão de Langmuir-Hinshelwood. O outro é ajustar os dados a uma expressão semi-empírica de ordem n mais simples possível (Li *et al.*, 1998).

De acordo com Jones *et al.* (1999) a expressão de Langmuir-Hinshelwood foi determinada baseada na quimissorção dissociativa (reação 20a) em sítio duplo, sendo linearmente proporcional à concentração de NO, quando p_{NO} é baixo:

$$r_{NO} = \frac{k \cdot K_{NO} \cdot p_{NO}}{1 + K_{NO} \cdot p_{NO}} \quad (3.26)$$

onde K_{NO} é a constante de equilíbrio da adsorção de NO na superfície. Quando a concentração de NO na alimentação é muito baixa, a equação acima se reduz à lei da potência de primeira ordem.

A expressão de Langmuir-Hinshelwood foi alegada como superior à expressão da lei da potência. Entretanto, o ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood não é uma evidência direta do

mecanismo proposto. A equação resultante envolve duas ou mais constantes arbitrárias e, a inevitável dispersão intrínseca dos dados experimentais leva a grandes erros nas constantes de equilíbrio de adsorção, fator de frequência e energia de ativação, obtidos pelo ajuste dos dados a uma equação complexa. Ao invés da expressão de Langmuir-Hinshelwood, a maioria dos pesquisadores tem preferido usar a expressão da lei da potência (Li *et al.*, 1998).

A lei da potência, assumindo dependência de primeira ordem com a concentração de carbono e ordem n com respeito ao NO, pode ser expressa como:

$$r_{NO} = k \cdot C_c \cdot C_{NO}^n \quad (3.27)$$

onde C_c representa os sítios ativos, C_{NO} é a concentração de NO, n é a ordem da reação com respeito ao NO, k é a constante da velocidade da reação superficial, geralmente relacionada com a temperatura pela equação de Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3.28)$$

onde k_0 é o fator de frequência, E_a é a energia de ativação.

Zentner (1979) verificou que o fator de frequência aumenta com a energia de ativação para reação NO-C, obtendo-se uma relação linear entre $\ln(k_0)$ e a energia de ativação (E_a). Essa relação é chamada de efeito de compensação.

Os sítios ativos disponíveis (C_c), que também pode ser chamada de área superficial reativa - RSA (Li *et al.*, 1999), leva em conta a fração dos sítios superficiais ocupados (θ_{so}) da área superficial ativa (ASA), o que pode ser expresso como (Li *et al.*, 1998):

$$C_c = (1 - \theta_{so}) \cdot ASA \quad (3.29)$$

A concentração de sítios de carbono ativos normalmente varia com a conversão de carbono X_c , assim é também uma função da conversão, $C_c = f(X_c)$. Essa relação funcional é a chave para a determinação das constantes da velocidade intrínseca (Li *et al.*, 1999).

Para extrair parâmetros cinéticos para modelos simples em determinadas condições, a maioria dos experimentos tem sido conduzida com um consumo de carbono pequeno. Por isso, a concentração de carbono é considerada constante durante o curso da reação em tais circunstâncias, e o consumo de carbono é incorporado à constante global da velocidade (Li *et al.*, 1998).

A reação de NO puro com carbono é geralmente de primeira ordem com respeito ao NO. A maioria dos resultados de coques não derivados de carvão apresenta reação de primeira ordem, embora ordem fracionária, como 0,77, também tenha sido encontrada (Aarna & Suuberg, 1997). De acordo com Koepsel *et al.* (2002), a redução de NO com coque de carvão catarinense também é uma reação de primeira ordem em relação ao NO.

Desse modo, considerando a concentração de carbono constante e a reação como sendo de primeira ordem em relação ao NO, a equação da lei da potência é simplificada, passando a ter a seguinte forma quando escrita em termos da pressão parcial de NO:

$$r_{NO} = k \cdot p_{NO} \quad (3.30)$$

Os coques de turfa e linhito são mais reativos que os coques de carvão betuminoso e de madeira para a reação de redução de NO, a 750°C, 850°C e 950°C. Para os coques de turfa, a redução de NO é mais rápida sem CO na alimentação (NO puro) do que com CO. A reatividade da turfa varia entre $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot(\text{g C})^{-1}$ e $2,2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot(\text{g C})^{-1}$. A energia de ativação do coque de turfa varia entre 56-58 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (em torno de 13-14 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Zevenhoven & Hupa, 1998).

A energia de ativação encontrada por Illán-Gómez *et al.* (1993) para a redução de NO com carvões ativados ficou entre 10,75 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e 20,55

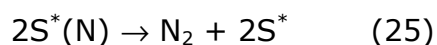
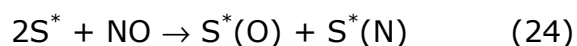
kcal.mol⁻¹. O valor de 10,75 kcal.mol⁻¹ foi encontrado para um carvão ativado com área superficial (BET) de 457 m².g⁻¹. Os outros carvões tinham áreas superiores a 700 m².g⁻¹ atingindo até cerca de 2000 m².g⁻¹.

Segundo Matzner & Boehm (1998) a incorporação de nitrogênio em carvões ativados tem um efeito de melhorar a reatividade desses materiais para a redução de óxido nítrico. A reação inicia em temperaturas mais baixas do que com carvões sem nitrogênio incorporado, e a conversão é mais alta a 580°C.

3.4.5 Reação NO-C Catalisada

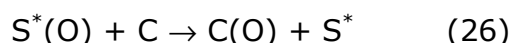
Muitos catalisadores podem ser usados para reação NO-C, como potássio, ferro, níquel, cobre, cobalto, cálcio e vanádio (Illán-Gómez *et al.*, 1995a, b, c, d, Zhao *et al.*, 2002, García-García *et al.*, 1997, Lázaro *et al.*, 2003). Durante a reação NO-carbono, o catalisador participa de um mecanismo redox, onde o catalisador é oxidado pelo NO e reduzido pelo carbono (através de uma transferência de oxigênio do metal oxidado para o carbono). Como conseqüência, o comportamento do catalisador está relacionado com: (i) o estado inicial do metal antes da reação (preferencialmente no estado reduzido), (ii) sua afinidade com NO e (iii) suas propriedades redox, que é a tendência do catalisador em ser oxidado pelo NO e a tendência do óxido resultante ser reduzido pelo carbono durante a reação (Illán-Gómez, 1999).

O seguinte esquema mecanístico simplificado para reação NO-C catalisada tem sido proposto (Illán-Gómez *et al.*, 1996):

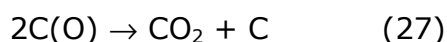


onde S* representa um sítio superficial.

Transferência de oxigênio:



Dessorção do produto (incluindo "regeneração" de sítios e propagação do ciclo catalítico):



Márquez-Alvarez *et al.* (1996) estudaram a reação NO-carbono catalisada com cobre. Os materiais impregnados com cobre, três grafites e um carvão ativado, foram analisados através de difração de raios-X (XRD) após o pré-tratamento realizado em He a 300°C e após a reação (3% NO em He) a 500°C. Após o pré-tratamento foram detectadas as fases Cu₂O e CuO. Após a reação, a formação da fase CuO nas condições da reação é observada para amostras nas quais essa fase inicialmente não foi detectada. Cobre metálico nunca foi detectado. Dessas observações, foi deduzido que pares Cu²⁺/Cu⁺ são as espécies catalíticas ativas para reação NO-C.

Zhu *et al.* (1999b) estudaram a redução de N₂O sobre carvão ativado impregnado com cobre e cobalto. A análise termogravimétrica (TGA) do carvão ativado impregnado com cobre apresentou picos duplos entre 150°C e 300°C, e um pico fraco em cerca de 425°C. Eles atribuíram o pico entre 150°C e 300°C à decomposição do Cu(NO₃)₂ e a redução de algum CuO em Cu₂O. Consideraram o pico a cerca de 425°C muito fraco, indicando a redução do óxido de cobre restante para forma metálica ou óxidos de valência menor.

O efeito catalítico do cromo, ferro, cobalto, níquel e cobre causa uma diminuição na energia de ativação e um deslocamento substancial em direção a baixas temperaturas da redução de NO pelo carbono. Tanto a quimissorção dissociativa, associada com a capacidade como acceptor de elétrons do metal, e a fácil redução pelo carbono do óxido metálico formado são etapas importantes. Os metais com propriedades magnéticas (ferro, cobalto e níquel) apresentam quimissorção dissociativa de NO em baixas temperaturas (300 e 400°C), com exceção do cromo e cobre, os quais não exibem tal

comportamento por que o primeiro está na forma oxidada e o segundo é diamagnético. A contribuição relativa do processo dissociativo (que aumenta com a diminuição da temperatura da reação) e a facilidade na redução das espécies metálicas oxidadas dependem da natureza do metal e da temperatura da reação. Assim, em baixas temperaturas, ferro, cobalto e níquel são mais efetivos, pois são metais capazes de quimissorver NO dissociativamente; em altas temperaturas eles são cobalto e cobre, metais cujos óxidos são reduzidos pelo carbono em baixa temperatura. Essa ordem de atividade parece indicar que, em baixas temperaturas ($T < 400^{\circ}\text{C}$), a etapa controladora no processo é a quimissorção de NO, enquanto em altas temperaturas ($T > 500^{\circ}\text{C}$), a redução das espécies intermediárias oxidadas do metal é a etapa limitante da reação (Illán-Gómez *et al.*, 1995d).

Oxigênio, sempre presente nos gases de exaustão, pode modificar o estado de oxidação do metal, e conseqüentemente, a sua atividade catalítica. Em presença de oxigênio, NO_2 é o óxido de nitrogênio termodinamicamente favorecido. Assim, abaixo de 400°C , a adsorção física de NO_2 é o fenômeno principal. A altas temperaturas, um alto nível de CO_2 aparece devido à concomitante combustão do carbono pela presença de oxigênio. Entre os metais de transição, Fe, Co, Ni e Cu, e K, os mais ativos para redução de NO são Cu e Co, seguidos pelo Ni, K e Fe, o que é uma conseqüência direta do comportamento dos metais na oxidação pelo oxigênio e suas propriedades redox, que é, sua facilidade em ser reduzido pelo carbono. Desses metais, Cu e Co apresentam a maior atividade catalítica para reação O_2 -carbono, enquanto Ni possui a menor atividade. Assim, níquel parece ser o melhor metal por que apresenta uma atividade para redução de NO_x média, uma curva de redução de NO_x muito estável e uma baixa atividade para reação oxigênio-carbono (Illán-Gómez *et al.*, 1999).

Grzybek *et al.* (2004) estudaram a redução de NO em presença de oxigênio com carvões ativados impregnados com óxidos de metais de transição (Mn, Cr, Co e Ni), os quais apresentaram alta atividade de 300°C a 380°C . Para temperaturas maiores a desativação devido aos materiais ativos adicionados ultrapassa o ganho em atividade. A extensão do aumento na

atividade depende do tipo de material ativo. Carvões ativados com Mn ou Cr formam quantidades consideráveis de N_2O , enquanto seletividade para N_2 é muito maior para Ni e Co.

4 Parte Experimental

4.1 Preparação dos Materiais Carbonosos

As fontes de carbono utilizadas neste trabalho foram coques e carvões ativados obtidos de turfa decomposta. Os coques foram obtidos pela pirólise de turfa decomposta previamente seca ao ar e depois em estufa a 105°C. O processo de pirólise foi realizado em mufla, em atmosfera inerte de nitrogênio (0,2 L·min⁻¹), a 600°C, 700°C e 800°C, por 30 min, sendo os coques denominados TP600, TP700 e TP800, respectivamente. Os carvões ativados foram preparados a partir do coque TP800, através de ativação com uma mistura de vapor de água e nitrogênio, em um reator tubular (Figura 4.1), a 800°C, com três tempos de processamento: 12 min, 25 min e 45 min. A vazão de vapor de água empregado foi de 0,4 mL·min⁻¹. Os carvões ativados foram denominados de acordo com o grau de conversão (GC – equação 3.25, do item 3.4.2.3) do material precursor (TP800): TA10, TA20 e TA32 (Tabela 4.1). Os materiais carbonosos foram moídos, classificados e utilizados na granulometria de 0,35 a 0,71 mm.

Tabela 4.1: carvões ativados obtidos do coque TP800.

Denominação do CA	Grau de conversão (%)	Tempo de ativação (min)
TA10	10	12
TA20	20	25
TA32	32	45

O coque TP800 foi impregnado com cobre e níquel. Soluções dos nitratos hidratados desses metais ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente) foram preparadas em concentrações de 5mg de metal/mL de solução. As soluções foram adicionadas ao coque em uma razão de 10 mL de solução para cada grama de coque. O coque e a solução foram deixados em contato por 24 h. Após, a água foi evaporada num evaporador rotatório a vácuo (60°C), sendo

a secagem finalizada em estufa a 105°C, conseguindo-se assim a deposição do soluto sobre a superfície do coque. Esses coques foram denominados de TP800Cu e TP800Ni.

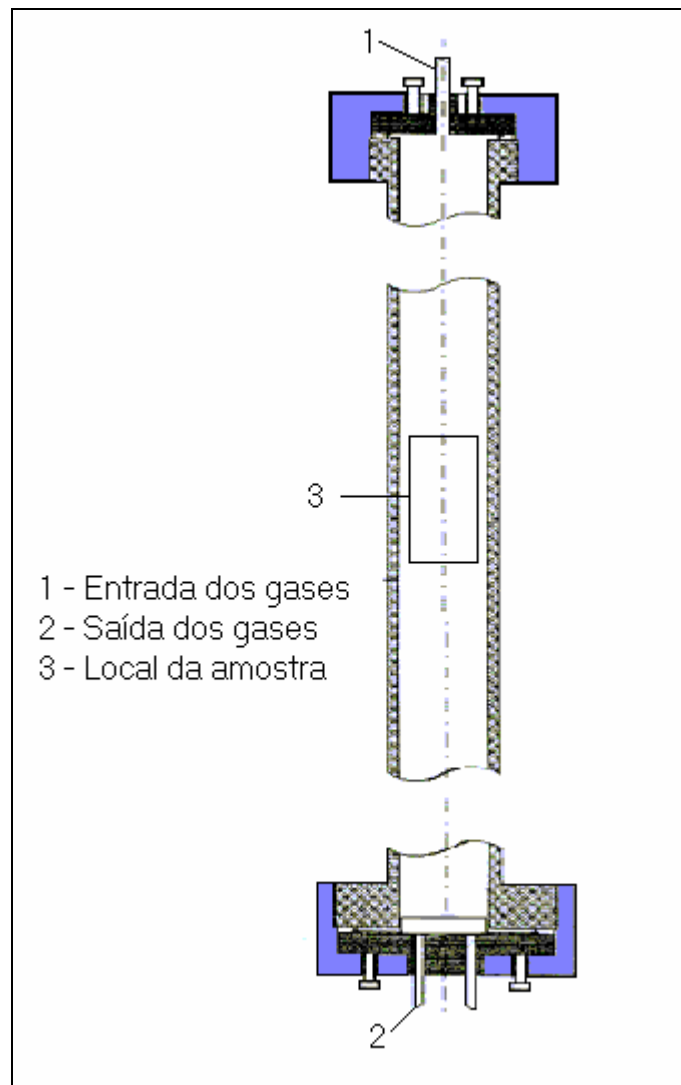


Figura 4.1: reator tubular de aço 310 S, usado no processo de ativação.

4.2 Caracterização dos Materiais Carbonosos

Os materiais carbonosos foram caracterizados através de análise imediata e elementar, medidas de área superficial, distribuição de tamanho de poros, ponto de carga zero e densidade do sólido.

A análise imediata foi determinada segundo a norma MB15 (ABNT). A análise elementar (C, H, N) foi obtida por micro-análise a partir de uma quantidade de amostra previamente seca, utilizando-se o Analisador Elementar CHN Perkin Elmer-240. Esta análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. O teor de enxofre foi determinado através da combustão da amostra com detecção por infravermelho, utilizando o aparelho da LECO Corporation, modelo SC-132, análise realizada no Cientec – Porto Alegre / RS.

As áreas superficiais foram determinadas pela adsorção de N_2 a $-196^\circ C$ usando a clássica equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Marsh, 1994). O método proposto por Barret, Joyner e Halenda (1951) foi utilizado no cálculo da distribuição do tamanho de poros. Essas medidas foram realizadas em um aparelho volumétrico multi-ponto automático (Autosorb 1C – Quantachrome).

O pH_{PCZ} dos materiais carbonosos foi obtido pela mistura de 1 g do material com 20 cm^3 de água destilada livre de CO_2 . As misturas foram mantidas em erlenmeyers e agitadas até a estabilização do pH, sendo que o pH final foi adotado como o pH_{PCZ} do sólido (Moreno-Castilla *et al.*, 2001).

A química superficial dos materiais carbonosos foi determinada através do método de Boehm (1994): 50 mL de soluções 0,1 N de NaOH, Na_2CO_3 e $NaHCO_3$ foram adicionados em cerca de 1 g dos materiais. Essas misturas, mantidas em erlenmeyers, foram agitadas durante 24 h a $25^\circ C$, sendo então filtradas. Uma alíquota de 10 mL do filtrado foi titulada com HCl 0,1 N, determinando-se a quantidade da base que neutralizou os grupos superficiais ácidos.

A densidade do sólido, ou densidade verdadeira, para um sólido poroso é a massa de uma unidade de volume do sólido livre de poros. Para determinação da densidade verdadeira de um sólido poroso, a estrutura porosa

deve ser completamente preenchida com um meio fluido que não interaja com o material poroso. A densidade do sólido pode ser determinada com hélio, que é o menor átomo disponível. Entretanto, a densidade de coques pode ser determinada com metanol, como nesse trabalho, usando-se um picnômetro com um tempo de contato de 5 dias (a 25°C). A densidade de coques e carvões ativados determinada com metanol apresentam valores muito próximos da determinação feita com hélio. Isso pode ser verificado pelos dados apresentados na Tabela 4.2, obtidos por Youssef *et al.* (1976, citado por Mahajan & Walker Jr., 1978) para um coque pirolisado a 855°C e ativado em diferentes níveis de grau de conversão.

Tabela 4.2: densidades do coque pirolisado a 855°C (GC = 0,0%) e carvões ativados obtidos desse coque em diferentes níveis de conversão (Youssef *et al.*, 1976, citado por Mahajan & Walker Jr., 1978).

GC (%)	Densidade (g·cm ⁻³)	
	Hélio	Metanol
0,0	2,07	2,06
1,1	2,03	2,07
2,3	2,03	2,07
10,2	2,13	2,10
33,6	2,14	2,14

Os teores de cobre e níquel dos coques TP800Cu e TP800Ni foram determinados através de Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC.

Análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) foram realizadas com o equipamento MultiLab – ESCA3000 (VG Microtech), do Laboratório de Superfície e Interface, do Departamento de Física, da Universidade Federal do Paraná. Esse equipamento utiliza raios-X de Mg/Al. Os espectros foram tomados sob ultra-alto vácuo ($\approx 5 \times 10^{-9}$ mbar), à temperatura ambiente. Os materiais carbonosos analisados por XPS foram os coques TP800 e TP800Cu nas seguintes condições: frescos, após a adsorção de

NO (TP800Ads e TP800CuAds) e após a reação com NO (TP800Rea e TP800CuRea).

4.3 Experimentos de Redução de Óxido Nítrico

4.3.1 Reagentes

O óxido nítrico utilizado foi fornecido pela White Martins, a uma concentração de 5% em hélio. Os materiais carbonosos utilizados são os coques e carvões ativados obtidos de turfa: TP600, TP700, TP800, TP800Cu, TP800Ni, TA10, TA20 e TA32. Além desses, o carvão ativado comercial Norit PK 3-5 também foi empregado. Os materiais carbonosos foram utilizados na granulometria entre 0,35 e 0,71 mm. Hélio puro, também fornecido pela White Martins, foi usado no tratamento térmico realizado com os materiais carbonosos antes da reação.

4.3.2 Sistema Experimental

O estudo da reação do óxido nítrico com as diferentes fontes de carbono à pressão atmosférica foi realizado no sistema experimental mostrado na Figura 4.2. O sistema consiste de um reator tubular de aço, o mesmo usado no processo de ativação (Figura 4.1), forno para aquecimento do reator com controlador de temperatura (marca Eurotherm), rotâmetros, cromatógrafo gasoso (CG-35) com detector TCD e, computador equipado com placa de aquisição de dados e *software* integrador da Varian-Star.

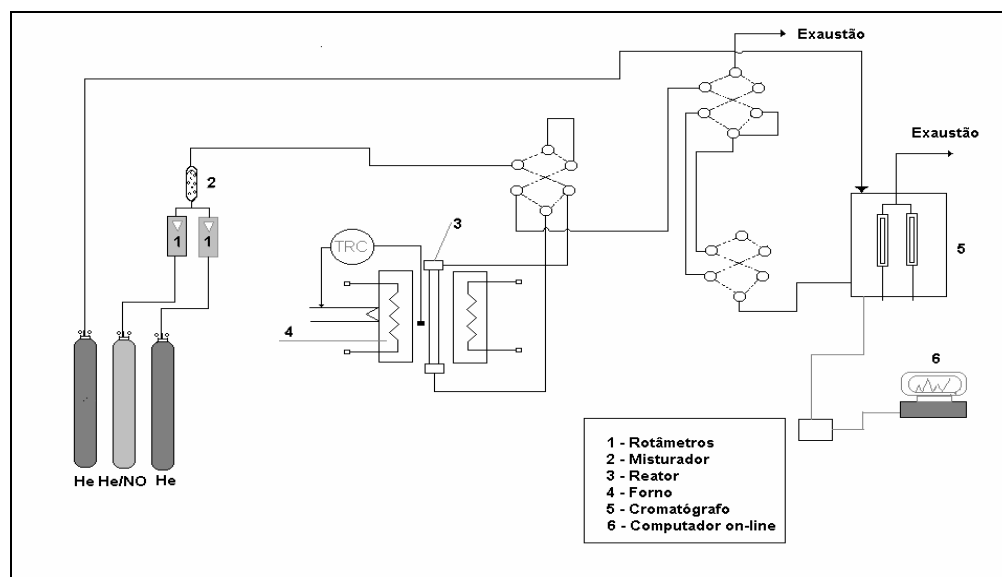


Figura 4.2: sistema experimental usado para realização das reações de redução de óxido nítrico.

4.3.3 Análise de Produtos

Os produtos gasosos foram analisados em um cromatógrafo gasoso (CG-35) com detector TCD, equipado com um sistema de duas colunas, Porapak Q (para separação do CO_2) e Peneira Molecular (para N_2 , NO e CO), ligadas por uma válvula de 6 vias. O gás de arraste usado foi He a uma vazão de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura usada no detector foi 100°C , nas colunas de separação 60°C , e no vaporizador 55°C .

4.3.4 Operação do Sistema

Para realização dos experimentos de redução do óxido nítrico com materiais carbonosos, os seguintes passos foram seguidos:

- cerca de 1 g de material carbonoso foi colocado em uma cesta confeccionada de tela de aço inox, a qual foi colocada dentro do reator.
- O reator foi fechado e He foi passado a uma vazão de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 15 min, para eliminação do oxigênio contido no reator.

- c) O reator foi colocado dentro do forno, que estava a 500°C, e He foi passado a uma vazão de 30 mL·min⁻¹ por 1h. Essa etapa tinha por objetivo a dessorção dos gases adsorvidos no material carbonoso. No caso dos coques impregnados com cobre e níquel (TP800Cu e TP800Ni), essa etapa tinha como objetivo a decomposição dos sais de nitrato, obtendo-se os óxidos dos respectivos metais (Zentner, 1979). Após esse período, a temperatura do forno foi ajustada para temperatura da reação: 300°C, 350°C, 400°C e 450°C.
- d) Atingida a temperatura de reação, a mistura NO/He foi passada pelo reator, iniciando-se a contagem do tempo de reação. A vazão da mistura NO/He empregada foi de 48,6 mL·min⁻¹. Os gases foram analisados como descrito no item 4.2.3.3.
- e) Após o tempo de reação, a válvula de NO/He foi fechada e o aquecimento do forno desligado. Quando a temperatura do forno atingia temperaturas inferiores a 50°C, o material carbonoso foi retirado do reator e a massa final medida.

4.4 Experimentos de Adsorção de Óxido Nítrico

4.4.1 Materiais

Como material adsorvente foram usados os coques TP600, TP700 e TP800, e o coque impregnado com cobre (TP800Cu), com o qual foi realizado um tratamento térmico em hélio (vazão de 30 mL·min⁻¹) a 500°C por 1h, com objetivo de decompor o Cu(NO₃)₂·3H₂O. Como adsorbato foi usado óxido nítrico a uma concentração de 5% em hélio. Para dessorção foi usado hélio puro.

4.4.2 Sistema Experimental

A capacidade de adsorção dos materiais foi medida em um aparato experimental, mostrado na Figura 4.3, constituído de: um cromatógrafo gasoso (CG-35) com um detector TCD, no qual uma coluna com 16,8 cm de comprimento e 1,1 cm de diâmetro foi colocada e aonde os materiais foram acondicionados; um computador equipado com placa de aquisição de dados e *software* integrador Varian-Star; rotômetros para controle de fluxo da mistura NO/He e de He puro.

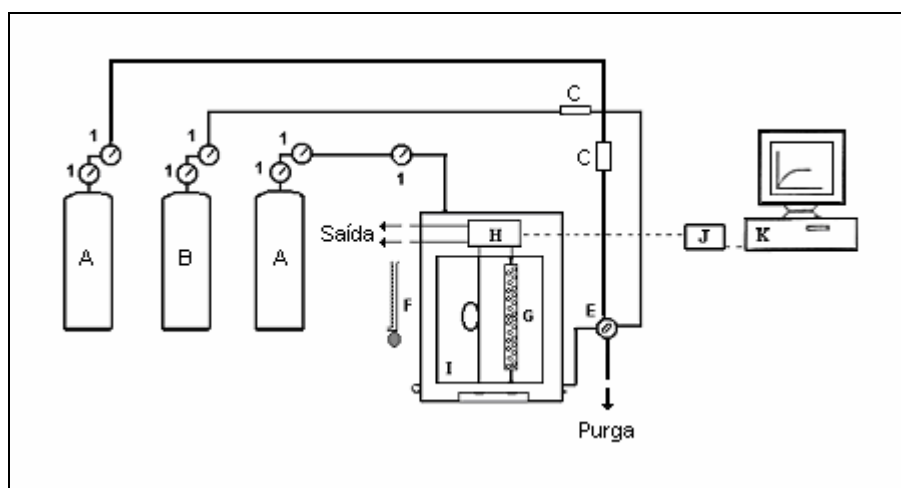


Figura 4.3: sistema experimental para medição das curvas de ruptura: (A) cilindro de He, (B) cilindro de NO/He, (C) rotômetros, (E) válvulas de quatro vias, (F) fluxímetro de filme, (G) coluna, (H) detector de condutividade térmica, (I) forno, (J) placa de aquisição de dados, (K) computador, (1) manômetros de Bourdon, (2) válvula.

Antes da adsorção foi feito um tratamento em um fluxo de hélio de $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ na temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$, por 3 h, com a finalidade de dessorver ar e outros gases adsorvidos no sólido. Após, a coluna foi resfriada e mantida em temperaturas constantes de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$, $65 \text{ }^\circ\text{C}$ e $85 \text{ }^\circ\text{C}$. A pressão do sistema foi variada para obtenção de diferentes concentrações de NO, conforme a Tabela 4.3. A mistura NO/He foi passada pelo leito de coque a um fluxo de $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ até a saturação do material, o que foi verificado por um sinal

Tabela 4.3: concentrações de NO empregadas nos experimentos de adsorção.

P (atm)	Concentração de NO (mmol·L ⁻¹)			
	25 °C	45 °C	65 °C	85 °C
0,493	1,01	0,94	0,89	0,84
0,987	2,02	1,89	1,78	1,68
1,480	3,03	2,84	2,67	2,52
1,974	4,04	3,78	3,56	3,36
2,961	6,06	5,67	5,34	5,04

constante do detector TCD. Em seguida, a mistura NO/He foi alterada por He puro com a finalidade de medir a curva de dessorção, nas mesmas condições de fluxo, temperatura e pressão da adsorção.

4.4.3 Modelagem Matemática das Curvas de Ruptura

A modelagem matemática das curvas de ruptura foi realizada através do modelo descrito no subitem b.2 do item 3.4.1, do capítulo 3. O modelo matemático foi resolvido com um *software* em linguagem de programação Fortran desenvolvido por Soares (2003), o qual utiliza o pacote computacional PDCOL (Madsen & Sincovec, 1979, citado por Soares, 2003), que é baseado no método da colocação ortogonal em elementos finitos. Para as simulações foram usados 50 elementos, com 2 pontos de colocação em cada elemento, com números em dupla precisão.

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização dos Materiais Carbonosos

Os materiais carbonosos, coques e carvões ativados, foram preparados a partir de turfa decomposta, como descrito no item 4.1. A seguir, na Tabela 5.1, são apresentadas algumas características químicas da turfa bruta (TB), dos coques TP600, TP700 e TP800, dos carvões ativados obtidos do coque TP800 e do carvão ativado comercial Norit PK 3-5. Os dados da análise imediata do Norit PK 3-5 foram obtidos por Claudino *et al.* (2004).

Tabela 5.1: caracterização química da turfa bruta, dos coques e dos carvões ativados.

	TB	TP600	TP700	TP800	TA10	TA20	TA32	Norit
Umidade (%)	51,61	-	-	-	-	-	-	-
Ponto de carga zero	4,49	8,03	8,16	8,15	8,47	9,07	9,22	9,12
Análise Imediata, % peso (base seca)								
<i>Matéria Volátil</i>	53,11	18,48	10,91	9,01	8,44	7,54	7,88	11,05
<i>Carbono Fixo</i>	32,91	57,30	64,63	61,16	58,04	56,81	51,85	81,85
<i>Cinzas</i>	13,98	24,22	24,46	29,83	33,52	35,65	40,27	7,10
Análise Elementar, % peso (base seca)								
<i>C</i>	49,18	54,72	58,91	58,44	58,87	53,18	50,83	86,34
<i>N</i>	2,02	2,01	1,78	1,24	1,32	0,89	0,80	0,47
<i>H</i>	4,64	2,32	1,87	1,23	1,44	1,23	1,04	0,20
<i>S</i>	0,87	1,04 ²	1,04 ²	1,13	1,19 ²	1,22 ²	1,30 ²	-
<i>O</i> ¹	29,31	15,69	11,94	8,13	3,66	7,83	5,76	5,89
Grupos Funcionais Superficiais (mEq/100g)								
<i>Ácidos Carboxílicos</i>	-	29,42	14,38	10,11	16,12	25,96	23,22	n.d. ³
<i>Lactonas</i>	-	13,77	8,53	11,32	3,29	2,76	14,77	14,41
<i>Fenóis</i>	-	43,86	21,31	22,70	20,66	29,70	32,98	20,01

¹ obtido por diferença; ² estimado, ³ não-detectado.

Os resultados apresentados na Tabela 5.1 mostram que a turfa bruta apresenta caráter ácido, enquanto os coques e os carvões ativados apresentam caráter básico. O processo de pirólise da turfa diminui a matéria volátil e aumenta o teor de carbono fixo e de cinzas. A diminuição da matéria volátil ocorre devido à liberação de gases de decomposição, como dióxido e monóxido de carbono e outros; e como consequência há um aumento no teor de carbono fixo. O aumento no teor de cinzas é explicado pelo caráter não-volátil dos resíduos inorgânicos (Fuchsman, 1980). Para os carvões ativados também ocorre um aumento no teor de cinzas com o aumento do grau de oxidação, devido ao consumo de material carbonoso. O teor de oxigênio diminui com o aumento da temperatura de pirólise. Entretanto, para os carvões ativados não há uma correlação direta entre o tempo de ativação e o teor de oxigênio. A pirólise a 800°C aumentou o conteúdo de enxofre de 0,87% (turfa bruta) para 1,13% (TP800), um aumento de cerca de 30%. O aumento verificado no teor de enxofre foi menor que o aumento no teor de cinzas para os mesmos materiais, que foi de cerca de 113%. Desse modo, pode-se concluir que durante o processo de pirólise parte do enxofre contido na turfa bruta foi volatilizado, e que esse enxofre encontra-se na forma de compostos orgânicos na turfa bruta. O teor de enxofre dos coques TP600, TP700 e dos carvões ativados TA10, TA20 e TA32 foi estimado mantendo-se, para esses materiais carbonosos, a mesma razão entre o aumento do teor de enxofre e o aumento do teor de cinzas verificada para o TP800 (em relação à turfa bruta). Um pequeno aumento no conteúdo de enxofre da turfa através da pirólise a 1.000°C também foi verificado por Freitas *et al.* (1997).

Os resultados da química superficial através do método de Boehm, também apresentados na Tabela 5.1, mostram que o coque TP600 apresenta a maior quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos. O carvão ativado TA32 possui a maior quantidade de lactonas, seguido de perto pelo Norit e pelo coque TP600. O processo de pirólise diminui a quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos, enquanto que o processo de ativação, principalmente com o tempo de processamento de 45 min (TA32), aumenta a quantidade de todos os grupos funcionais determinados. O Norit apresentou a menor

quantidade de grupos fenólicos, além disso, esse carvão ativado não possui grupos carboxílicos. A quantidade dos grupos superficiais é da ordem de grandeza dos dados encontrados na literatura (Tabela 3.2 – Revisão Bibliográfica)

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos coques são apresentadas na Figura 5.1 e dos carvões ativados na Figura 5.2.

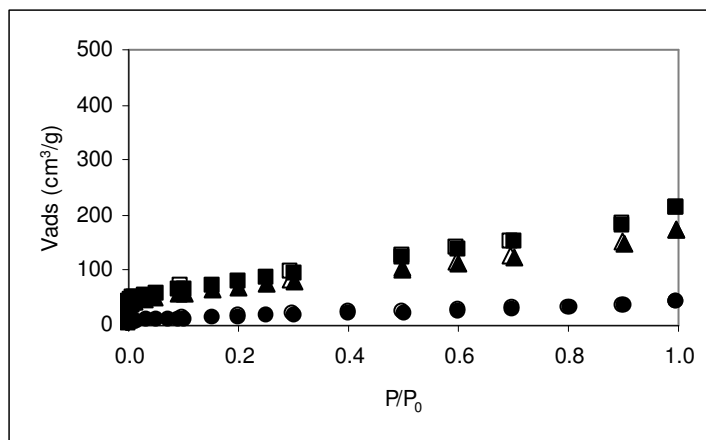


Figura 5.1: curvas de adsorção e dessorção de N₂ para TP600 (círculos), TP700 (triângulos) e TP800 (quadrados). Símbolos fechados: adsorção, símbolos abertos: dessorção.

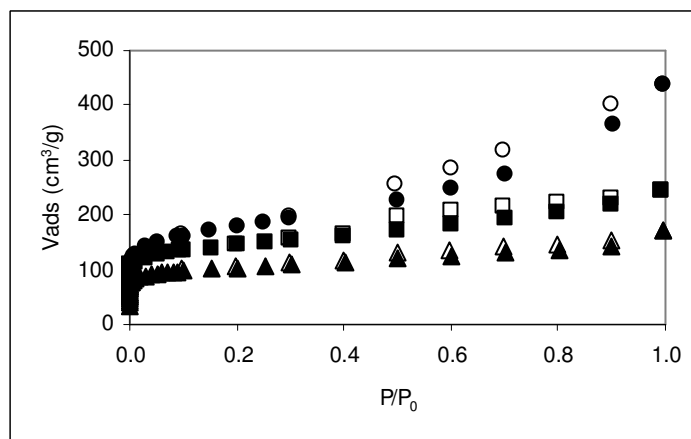


Figura 5.2: curvas de adsorção e dessorção de N₂ para TA10 (triângulos), TA20 (quadrados) e TA32 (círculos). Símbolos fechados: adsorção, símbolos abertos: dessorção.

Através da Figura 5.1, verifica-se que os coques apresentam uma isoterma de adsorção de N_2 , segundo a classificação da IUPAC, do tipo II, que está associada com a teoria da adsorção em multicamada de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (Kaneko, 1994), sugerindo a presença de superfícies pouco porosas. Na Figura 5.2, os carvões ativados têm isotermas que se aproximam do tipo IV, principalmente para os carvões ativados TA20 e TA32, que apresentam nitidamente o fechamento da histerese, indicando a presença de mesoporos (Kaneko, 1994). De acordo com a forma da histerese, os mesoporos encontrados nesses carvões são do tipo fenda.

Os gráficos do método Dubinin-Radushkevich (DR) foram construídos para estimar a forma dos microporos na parte de baixa pressão da isoterma de adsorção ($P/P_0 < 0,04$). Na Figura 5.3 estão os gráficos DR para os coques, enquanto na Figura 5.4 estão os gráficos para os carvões ativados.

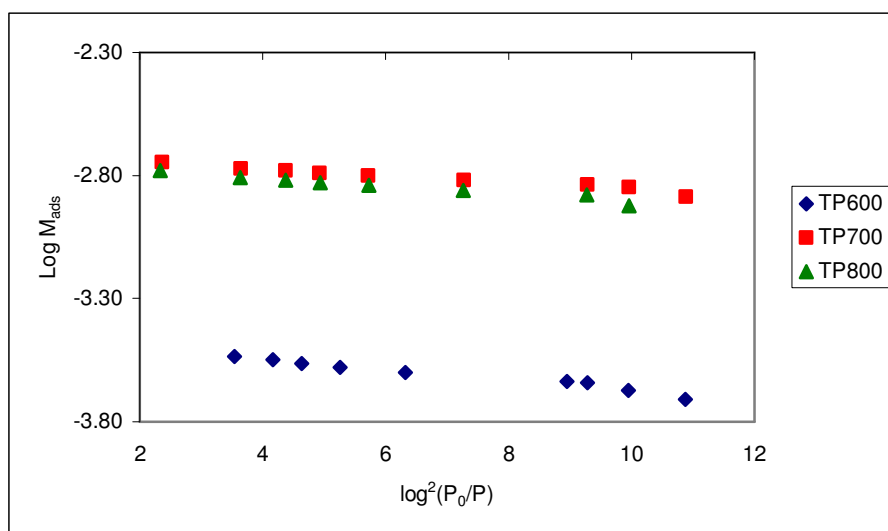


Figura 5.3: gráfico DR dos coques TP600, TP700 e TP800.

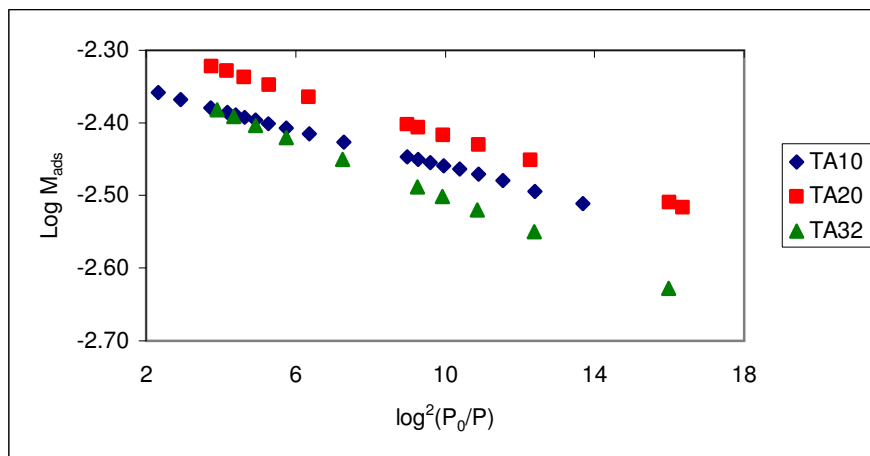


Figura 5.4: gráfico DR dos carvões ativados TA10, TA20 e TA32.

As curvas apresentadas na Figura 5.3 possuem comportamento linear em quase toda a sua extensão. O comportamento linear é característica de adsorção em microporos. As curvas dos carvões ativados (Figura 5.4) apresentam comportamento linear ($R^2 > 0,99$), caracterizando nitidamente a adsorção em microporos.

A distribuição do tamanho dos microporos segundo o método de Horvath-Kawazoe (HK) dos coques é mostrada na Figura 5.5, enquanto que dos carvões ativados é apresentada na Figura 5.6.

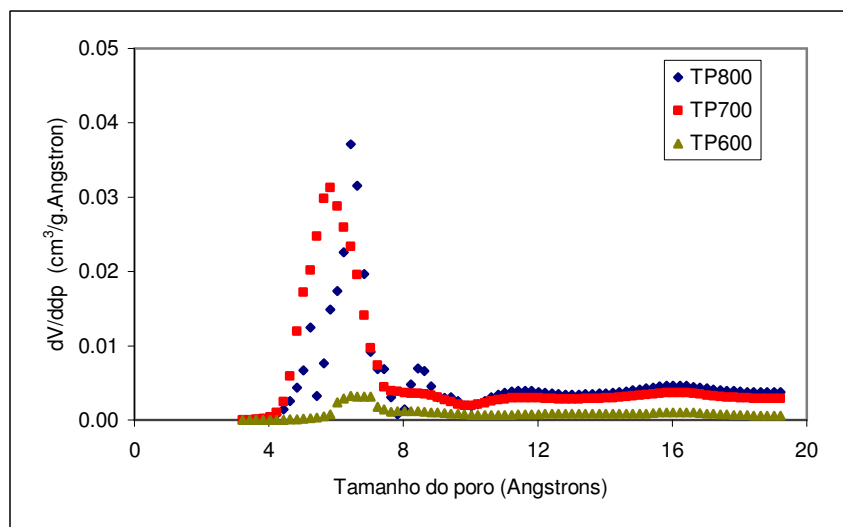


Figura 5.5: distribuição do tamanho dos microporos dos coques TP600, TP700 e TP800.

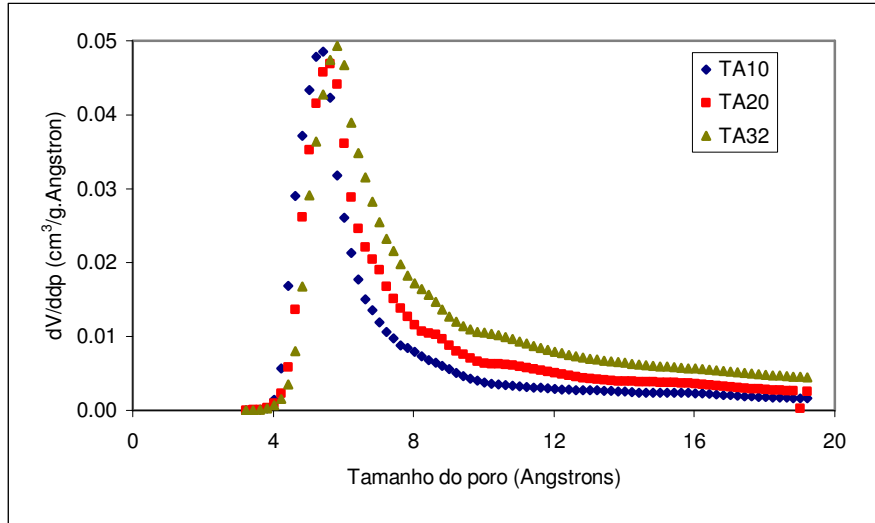


Figura 5.6: distribuição do tamanho dos microporos dos carvões ativados TA10, TA20 e TA32.

Através da Figura 5.5, verifica-se que o coque TP600 apresenta pequena quantidade de microporos, com tamanho entre 6-8 Å. Os coques TP700 e TP800 apresentam quantidade maior de microporos, localizados na faixa de 4-8 Å. Para os carvões ativados, a maior parte dos microporos também está na faixa de 4-8 Å, como mostrado na Figura 5.6; entretanto, pode-se perceber que o tamanho dos microporos apresenta a tendência de aumentar com o aumento do tempo de ativação, devido ao alargamento dos mesmos pela oxidação do carbono. O tamanho dos microporos dos materiais carbonosos é maior que o diâmetro cinético do NO (0,317 nm) (Neathery *et al.*, 1997), permitindo a sua difusão nos microporos.

Na Tabela 5.2 são apresentados os dados da caracterização da estrutura porosa dos materiais carbonosos utilizados. Os dados do Norit PK 3-5 foram obtidos por Claudino *et al.* (2004).

Tabela 5.2: caracterização física dos coques e carvões ativados.

		TP600	TP700	TP800	TA10	TA20	TA32	Norit
Densidade do sólido ¹		1,61	1,72	2,11	2,37	2,40	2,50	-
Área superficial BET ²		56,1	253,6	303,1	320,5	450,5	583,8	659,4
Parâmetros DR	W_0 ³	0,016	0,079	0,090	0,147	0,201	0,237	0,309
	E_0 ⁴	10,89	13,32	12,42	13,85	12,8	11,15	11,39
	L_m ⁵	4,77	3,90	4,19	3,75	4,06	4,66	2,28
Distribuição tamanho dos poros, %	<i>Micro</i>	32,41	51,39	55,94	75,92	66,95	47,03	68,32
	<i>Meso</i>	55,95	40,90	38,01	18,30	27,76	43,52	29,72
	<i>Macro</i>	11,64	7,71	6,05	5,78	5,29	9,45	1,96

¹ $g \cdot cm^{-3}$; ² $m^2 \cdot g^{-1}$; ³ volume de microporos, $cm^3 \cdot g^{-1}$; ⁴ energia de adsorção, $kJ \cdot mol^{-1}$,
⁵ largura dos microporos, nm,

De acordo com a Tabela 5.2, a densidade do sólido aumenta com a temperatura de pirólise, para os coques, e com o tempo de ativação, para os carvões ativados. Comparando-se os dados da Tabela 5.2 com os da Tabela 5.1, verifica-se que o aumento da densidade está relacionado com o aumento do teor de cinzas. Os valores da densidade do sólido obtidos para os coques TP600, TP700 e TP800 estão próximos dos valores encontrados por Freitas *et al.* (1997), para coques de turfa pirolisados nas mesmas temperaturas. A densidade do sólido é importante para os cálculos da modelagem matemática das curvas de ruptura, obtidas na adsorção de NO em coluna.

A área superficial BET e o volume de microporos (W_0) dos coques aumentam com a temperatura de pirólise, enquanto que para os carvões ativados ocorre um aumento desses parâmetros com o tempo de ativação.

Os dados da distribuição do tamanho dos poros mostram que o aumento na temperatura de pirólise provoca um aumento na fração de microporos e uma diminuição nas frações de meso- e macroporos dos coques. O processo de ativação do TP800 também aumenta a fração de microporos e diminui as frações de meso e macroporos, com exceção da ativação por 45 min (TA32). Entretanto, o TA32 apresenta maior volume de microporos (W_0) em relação a TP800. Logo, TA32 é mais poroso que TP800, mas apresentando maior fração de meso e macroporos que TP800.

O processo de ativação do TP800 por 12 min, resultando no TA10, proporcionou um grande aumento (>60%) no volume de microporos e apenas um ligeiro aumento (cerca de 5%) na área superficial.

Na Figura 5.7 mostra-se a variação da área superficial com o grau de conversão durante a reação de gaseificação com vapor de água, que é o processo de ativação.

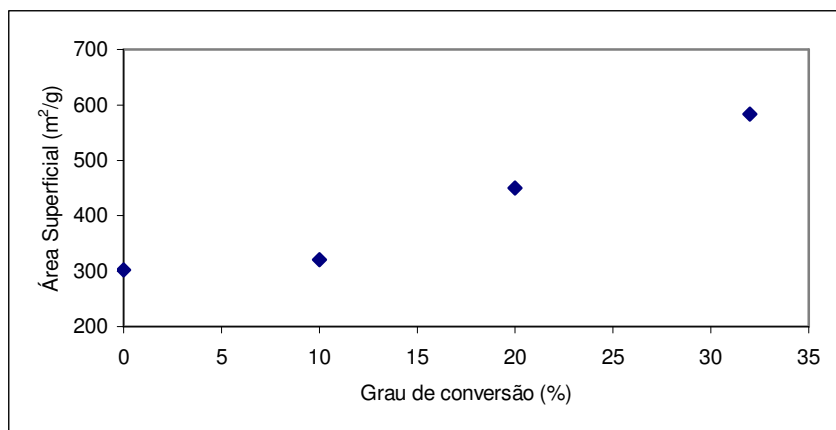


Figura 5.7: variação da área superficial durante a reação de gaseificação com vapor de água (processo de ativação).

Na Figura 5.7 verifica-se que a área superficial aumenta com o grau de conversão, comprovando que durante as reações de gaseificação as condições dentro da partícula variam com o tempo, pois a sua estrutura é modificada pela reação (Froment & Bischof, 1990). Essa modificação leva a um aumento da quantidade e tamanho dos poros, conforme foi verificado nos dados apresentados na Tabela 5.2 (volume de microporos e distribuição do tamanho dos poros). Especificamente no caso do processo de ativação, esse aumento ocorre devido ao consumo do carbono desorganizado contido nos materiais pirolisados, através do aumento dos diâmetros dos poros finos e abertura dos poros fechados. No caso geral das reações de gaseificação, incluindo a reação NO-C, essa modificação leva a uma variação na concentração dos sítios de carbono ativos disponíveis (C_c) com a conversão de carbono (Li *et al*, 1999)

O teor de cobre do coque TP800 impregnado com cobre (TP800Cu) e o teor de níquel do TP800 impregnado com níquel (TP800Ni) foram analisados

por Espectroscopia de Absorção Atômica. Os resultados dessa análise são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: teores de cobre e níquel dos coques TP800Cu e TP800Ni.

Amostra	Cu (%)	Ni (%)
TP800Cu	3,12	n. det.
TP800Ni	n. det.	3,81

n. det. – não foi determinado.

De acordo com o método de preparo dos coques impregnados, apresentado no item 4.1, o teor teórico de cobre e de níquel deveria ser de 5%, entretanto os valores apresentados na Tabela 5.3 são menores. Desse modo, ocorreu uma perda de metal durante a impregnação, sendo que o metal deve ter ficado retido na superfície do evaporador rotatório e, principalmente, na superfície do recipiente (placa de petri) usado durante a secagem em estufa.

5.2 Adsorção de NO

Os experimentos de adsorção de NO foram feitos com objetivo de melhor entender a interação entre o óxido nítrico e a superfície do material carbonoso e, assim, auxiliar na compreensão do mecanismo da reação NO-C.

Através dos experimentos de adsorção de NO em coluna de leito fixo (item 4.2.4) curvas de ruptura foram obtidas para os coques TP600, TP700, TP800 e TP800Cu, as quais são apresentadas nas Figuras 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11, juntamente com os resultados do modelo matemático proposto.

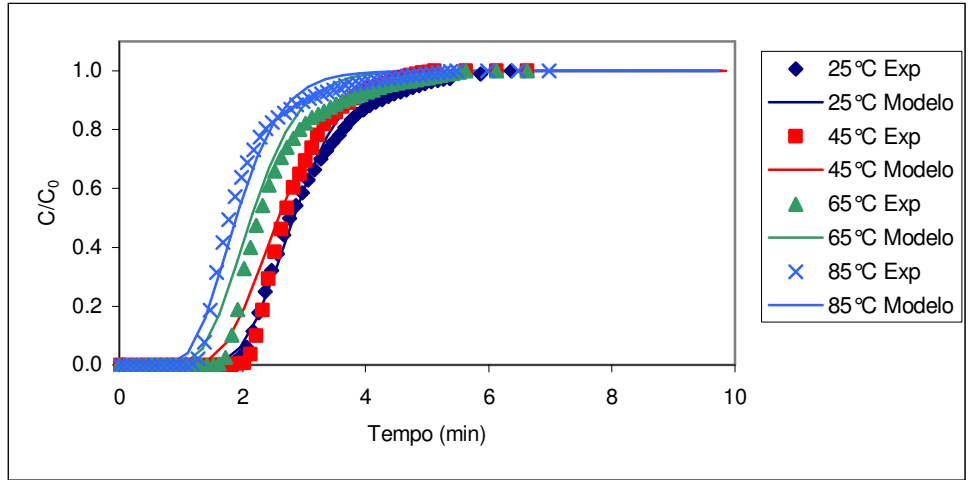


Figura 5.8: curvas de ruptura de NO no coque TP600 (P= 0,987 atm).

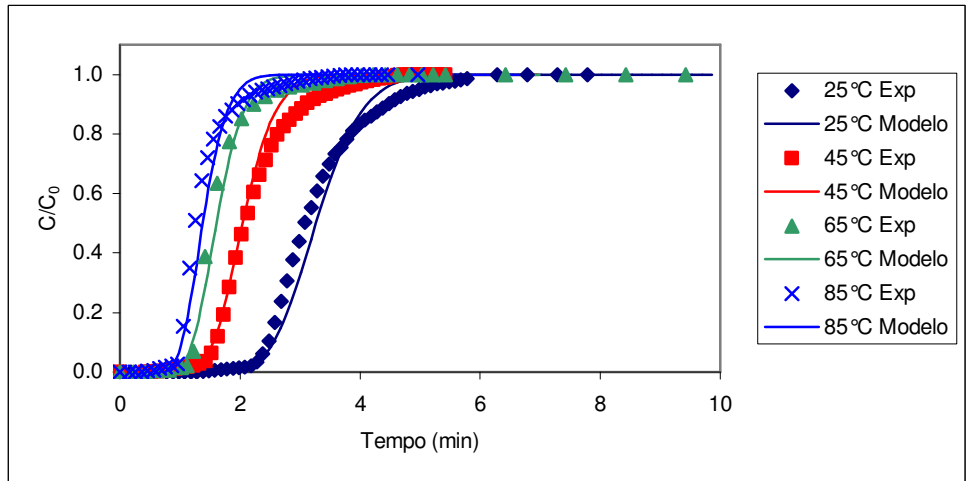


Figura 5.9: curvas de ruptura de NO no coque TP700 (P = 0,987 atm).

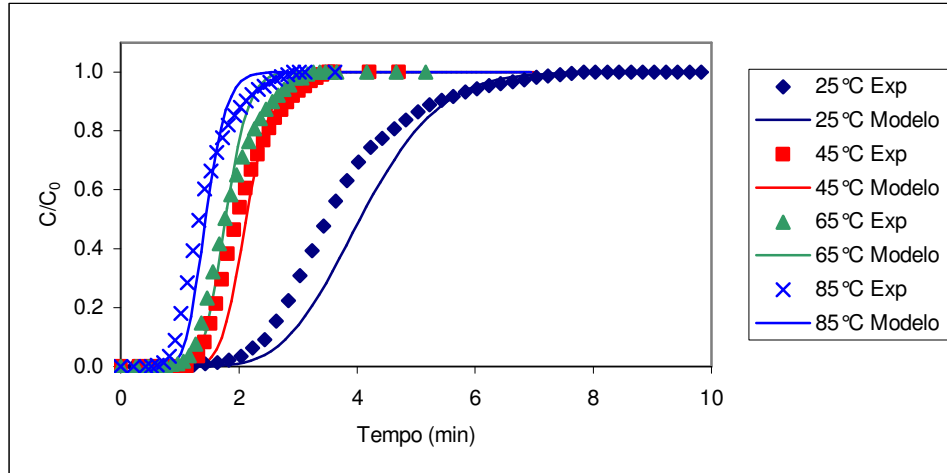


Figura 5.10: curvas de ruptura de NO no coque TP800 ($P = 0,987 \text{ atm}$).

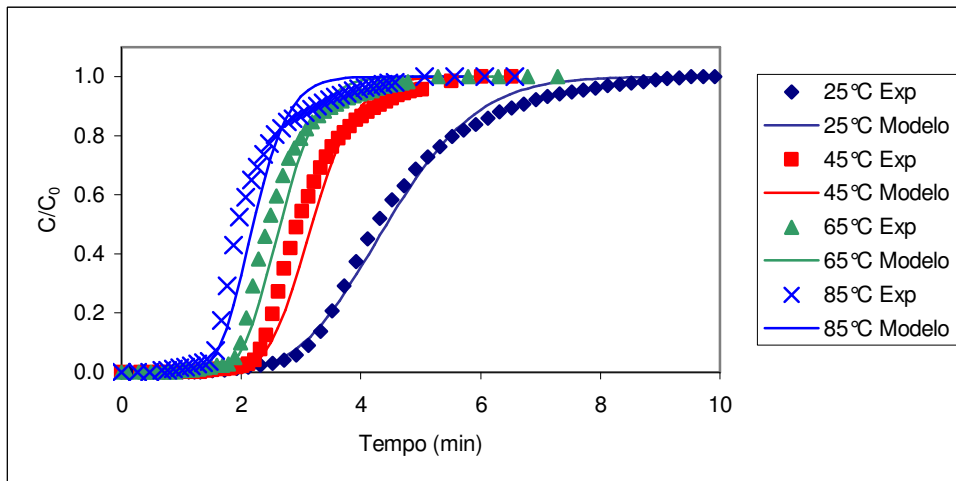


Figura 5.11: curvas de ruptura de NO no coque TP800Cu ($P = 0,987 \text{ atm}$).

Através das Figuras 5.9 a 5.11 observa-se que o modelo matemático foi capaz de descrever satisfatoriamente os resultados obtidos para os coques. Para os experimentos realizados a 25°C com os coques TP800 e TP800Cu, o valor de K_s foi ajustado para se obter a melhor descrição do comportamento das curvas de ruptura, enquanto para os demais experimentos K_s foi calculado de acordo com a eq. (3.14).

Na Tabela 5.4, apresentam-se os valores dos parâmetros que foram usados na modelagem matemática do coque TP700, tanto os de operação como os que foram calculados pelas equações (3.14), (3.16), (3.17), (3.18),

(3.20) e (3.21). Considerou-se a tortuosidade nos poros $\tau_p = 3$, o valor do raio do poro $r_{\text{poro}} = 5,444$ Angstroms (obtido através da adsorção de N_2 , a -196°C , realizada no equipamento Autosorb, usando o método BJH). As dimensões da coluna usada são: comprimento - $L_c = 16,8$ cm, diâmetro - $d_c = 1,1$ cm. A porosidade do leito foi de 0,31. O diâmetro equivalente médio da partícula é 0,53 mm. A vazão da mistura NO/He usada foi de 31 ± 1 mL·min⁻¹.

Tabela 5.4: parâmetros usados na modelagem matemática para o coque TP700, na pressão de 0,987 atm.

Parâmetro	Temperatura de Operação (°C)			
	25	45	65	85
μ (kg·m ⁻¹ ·h ⁻¹)	0,0684	0,0713	0,0749	0,0785
ρ (kg·m ⁻³)	0,2168	0,2032	0,1911	0,1805
u (cm·min ⁻¹)	31,15	32,24	32,78	33,42
$D_K \times 10^4$ (m ² ·h ⁻¹)	3,00	3,10	3,19	3,28
D_m (m ² ·h ⁻¹)	0,20	0,29	0,32	0,36
$D_{pe} \times 10^4$ (m ² ·h ⁻¹)	1,00	1,03	1,06	1,09
Re (-)	0,102	0,094	0,086	0,079
Sc (-)	1,57	1,20	1,21	1,19
Sh (-)	2,32	2,28	2,27	2,25
K_F (m·min ⁻¹)	14,59	20,96	23,05	25,86
Pe (-)	72,11	52,80	48,84	44,42
K_S (min ⁻¹)	78,52	120,61	152,30	176,34

Na Tabela 5.5 apresentam-se os valores dos erros relativos entre os dados experimentais e a modelagem matemática das curvas de ruptura. O erro foi calculado pela diferença entre as áreas das curvas de ruptura obtidas pelos dados experimentais, dos experimentos a pressão de 0,987 atm, e pela modelagem matemática.

Tabela 5.5: erro relativo, em valores absolutos, entre os dados experimentais das curvas de ruptura da adsorção de NO, obtidos a pressão de 0,987 atm, e a modelagem matemática.

Material	Erro relativo (%)			
	25°C	45°C	65°C	85°C
TP600	4,04	5,83	11,45	2,54
TP700	0,92	6,08	0,34	1,74
TP800	9,95	4,66	2,83	2,26
TP800Cu	1,38	2,63	3,14	8,17

Os resultados da Tabela 5.5 mostram que o modelo matemático ajustou-se satisfatoriamente aos dados experimentais dos coques TP700, TP800 e TP800Cu. Para o coque TP600 ocorreram os maiores desvios.

A partir das curvas de ruptura, a quantidade máxima de NO adsorvido (q) foi determinada, conforme a equação (3.8), e as curvas de equilíbrio (isotermas de adsorção) construídas, as quais foram ajustadas pelo modelo linear. Nas Figuras 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15 são apresentadas as curvas de equilíbrio ajustadas pelo modelo linear para o TP600, TP700, TP800 e TP800Cu, respectivamente.

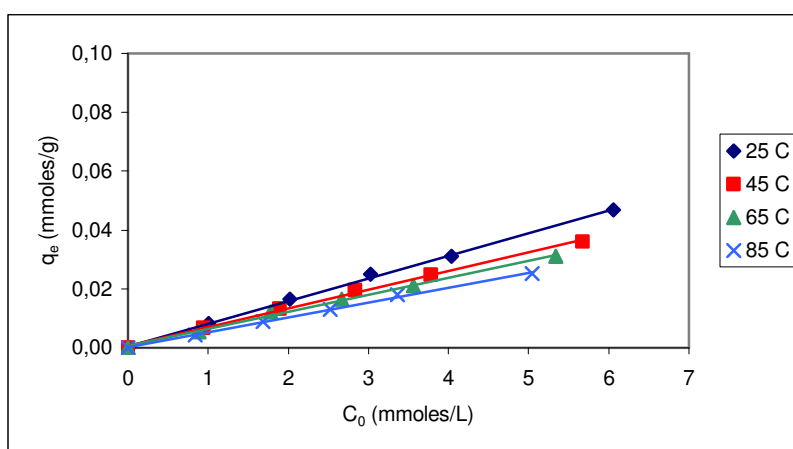


Figura 5.12: isotermas de adsorção de NO para o TP600. Pontos: dados experimentais. Retas: linearização dos dados experimentais.

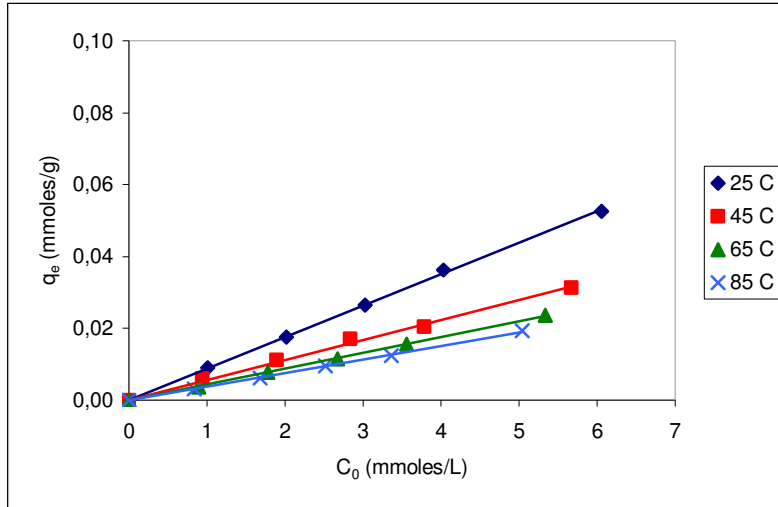


Figura 5.13: isotermas de adsorção de NO para o TP700. Pontos: dados experimentais. Retas: linearização dos dados experimentais.

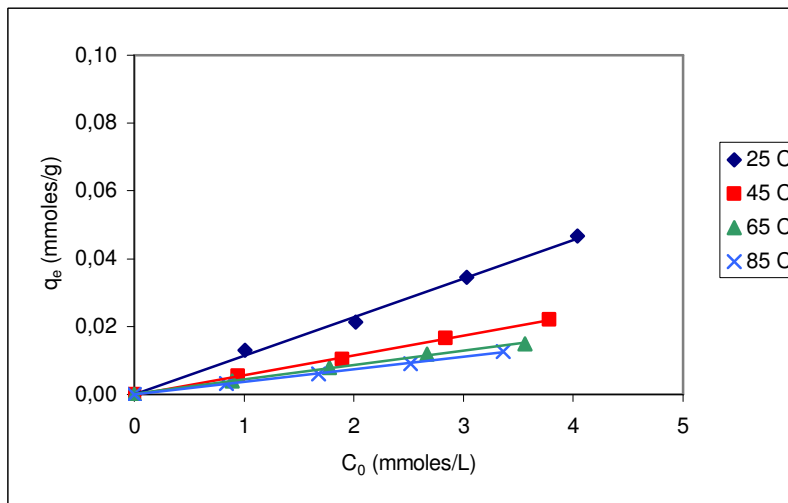


Figura 5.14: isotermas de adsorção de NO para o TP800. Pontos: dados experimentais. Retas: lineatização dos dados experimentais.

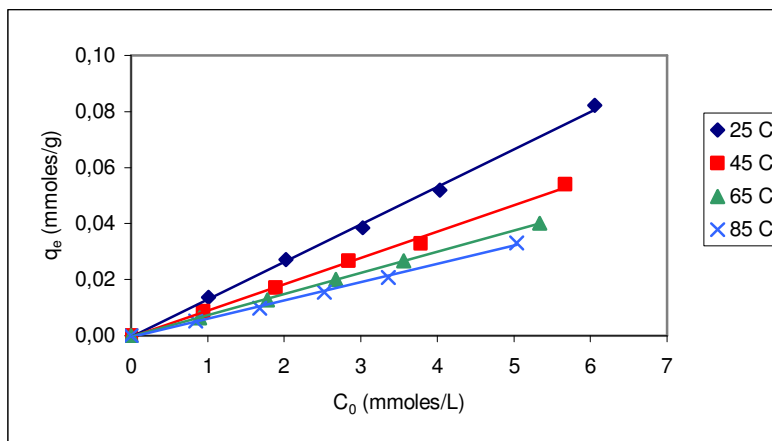


Figura 5.15: isothermas de adsorção de NO para o TP800Cu. Pontos: dados experimentais. Retas: linearização dos dados experimentais.

Comparando-se as Figuras 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15, observa-se que o coque TP800Cu apresentou maior capacidade de adsorção de NO nas temperaturas estudadas. Na Tabela 5.6 mostram-se os valores de NO adsorvido nos coques utilizados.

Tabela 5.6: quantidade de NO adsorvido, a 25°C, na concentração de NO na fase fluida (C_0) de 4,0 mmol·L⁻¹.

Material	q_e (mmol·g ⁻¹)
TP600	0,031
TP700	0,036
TP800	0,046
TP800Cu	0,052

As constantes de equilíbrio das isothermas mostradas nas Figuras 5.12 a 5.15 foram calculadas, as quais foram relacionadas com a temperatura de acordo com a equação de van't Hoff (eq. 3.5), sendo essa relação mostrada na Figura 5.16. Os valores das constantes de equilíbrio estão na Tabela 5.7. As entalpias de adsorção foram calculadas a partir dos dados apresentados na Figura 5.16, sendo apresentadas na mesma tabela. A adsorção de NO é um processo exotérmico, pois apresenta entalpia negativa.

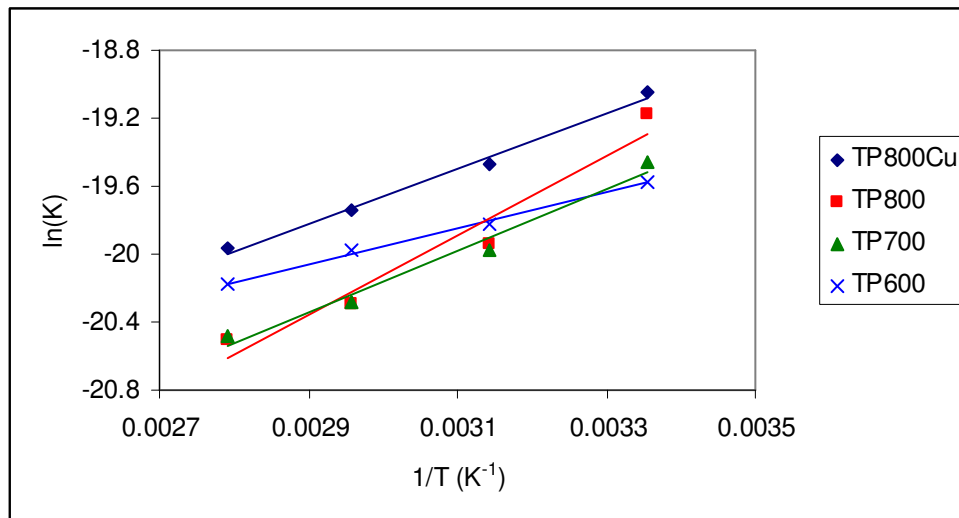


Figura 5.16: constantes de equilíbrio de adsorção relacionadas com a temperatura através da linearização da equação de van't Hoff. Pontos: dados experimentais. Retas: linearização dos dados experimentais.

Tabela 5.7: constante de equilíbrio e entalpia de adsorção de NO nos diferentes materiais carbonosos.

Material	$K \times 10^2 (L \cdot g^{-1})$				$-\Delta H$ ($kcal \cdot mol^{-1}$)
	25 °C	45 °C	65 °C	85 °C	
TP600	0,78	0,65	0,60	0,51	2,10
TP700	0,88	0,56	0,44	0,38	3,62
TP800	1,16	0,58	0,43	0,37	4,68
TP800Cu	1,33	0,93	0,75	0,64	3,24

De acordo com a Tabela 5.7, as constantes de equilíbrio a 25°C seguem essa ordem: TP800Cu > TP800 > TP700 > TP600. Nas demais temperaturas essa ordem é alterada: TP800Cu > TP600 > TP800 ≈ TP700. A maior capacidade de adsorção de NO do TP800Cu e, conseqüentemente, suas constantes de equilíbrio maiores, está relacionada com o cobre, que é um metal catalisador para reação NO-C, bem como para decomposição catalítica de NO (Foletto, 1998). A maior capacidade de adsorção do coque TP600 entre 45°C e 85°C está relacionada com a maior quantidade de grupos superficiais oxigenados, que foram postulados como os sítios para adsorção física (Li *et al.*,

1998). A alteração nas ordens decrescentes das constantes de equilíbrio é refletida na entalpia de adsorção, que segue essa ordem decrescente: TP800 > TP700 > TP800Cu > TP600.

As constantes de equilíbrio diminuem com a temperatura. Os valores da entalpia de adsorção, apresentados na Tabela 5.7, são menores que 5 kcal·mol⁻¹, que são os valores normalmente encontrados para a adsorção física (Teng & Suuberg, 1993). Assim, através dos resultados da entalpia de adsorção, pode-se verificar que a adsorção é do tipo física. Além disso, a dessorção do NO, realizada imediatamente após a adsorção, confirma essa conclusão.

5.3 Cinética da Reação NO-C

5.3.1 Cinética da Reação NO-C Não-catalisada

A reação NO-C foi estudada com os coques TP600, TP700 e TP800, com os carvões ativados TA10, TA20 e TA32, e o carvão ativado comercial Norit PK 3-5. Os produtos dessa reação foram N₂ e CO₂, na faixa de temperatura na qual foi feita a reação (300-450°C). Na Figura 5.17 mostra-se a composição dos gases de saída do reator, nas diferentes temperaturas, para a reação do NO com o coque TP600. As concentrações relativas apresentadas na Figura 5.17 foram calculadas através da concentração média a partir do tempo no qual a conversão de NO torna-se constante, normalmente entre 70 e 80 min.

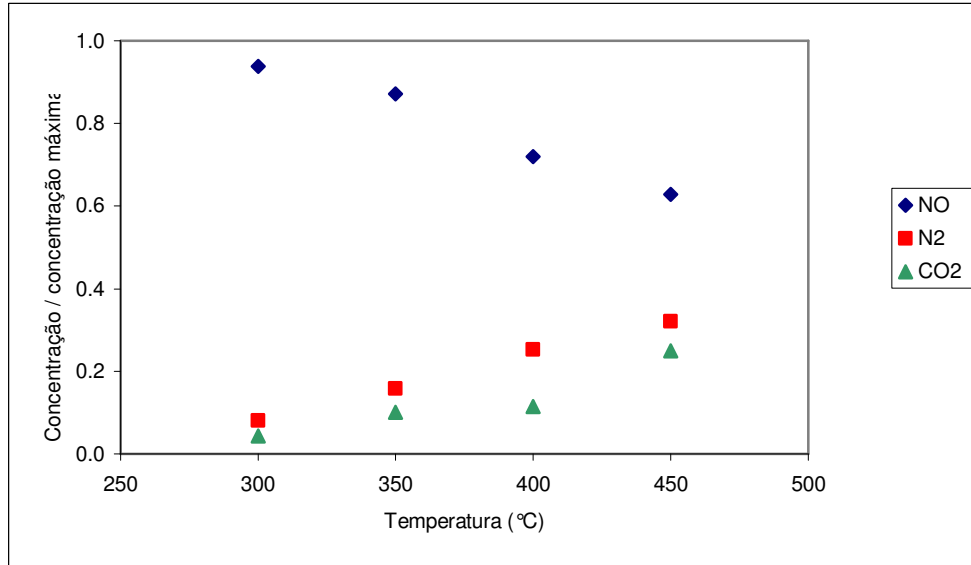


Figura 5.17: concentração relativa dos gases de saída do reator, em diferentes temperaturas e pressão parcial de NO de 0,05 atm, para o coque TP600.

A Figura 5.17 mostra que a concentração relativa de N₂ é maior que a do CO₂, as quais deveriam ser iguais, caso a reação seguisse a reação (19) do capítulo 3. Isso significa que parte do oxigênio está sendo retida na superfície do coque TP600, através da formação de complexos superficiais.

Os resultados cinéticos foram correlacionados com o grau de conversão do NO, dados pela equação:

$$X_{NO} = \frac{2C_{N_2}}{C_{NO_0}} \quad (5.1)$$

onde:

X_{NO} : Grau de conversão de NO

C_{N_2} : Concentração de N₂ na saída do reator [moles/l]

C_{NO_0} : Concentração de NO na alimentação [moles/l]

A reação foi realizada como descrito no item 4.3 do capítulo 4 (Parte Experimental). Os resultados são apresentados nas Figuras 5.18 a 5.24.

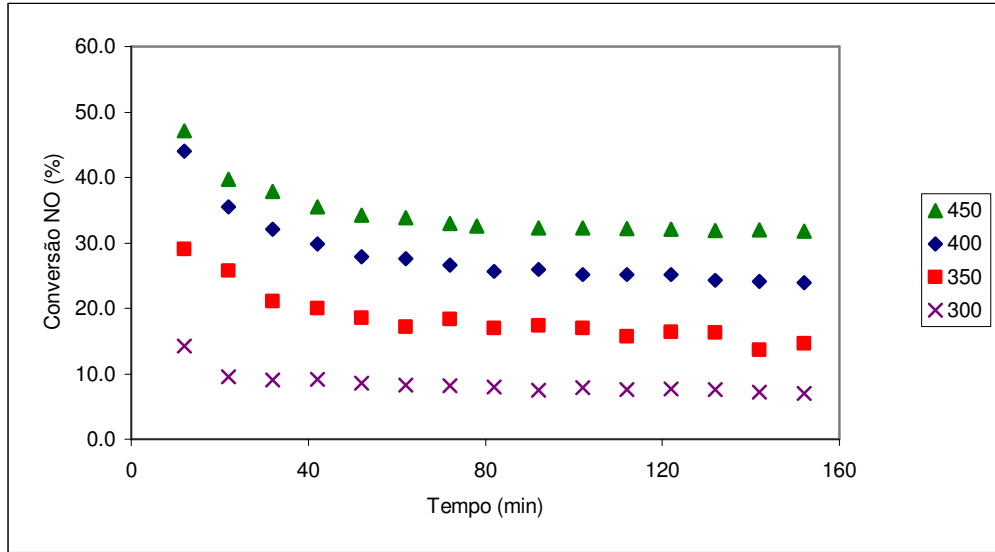


Figura 5.18: conversão de NO com o tempo de reação, para o coque TP600, a diferentes temperaturas e pressão parcial de NO de 0,05 atm.

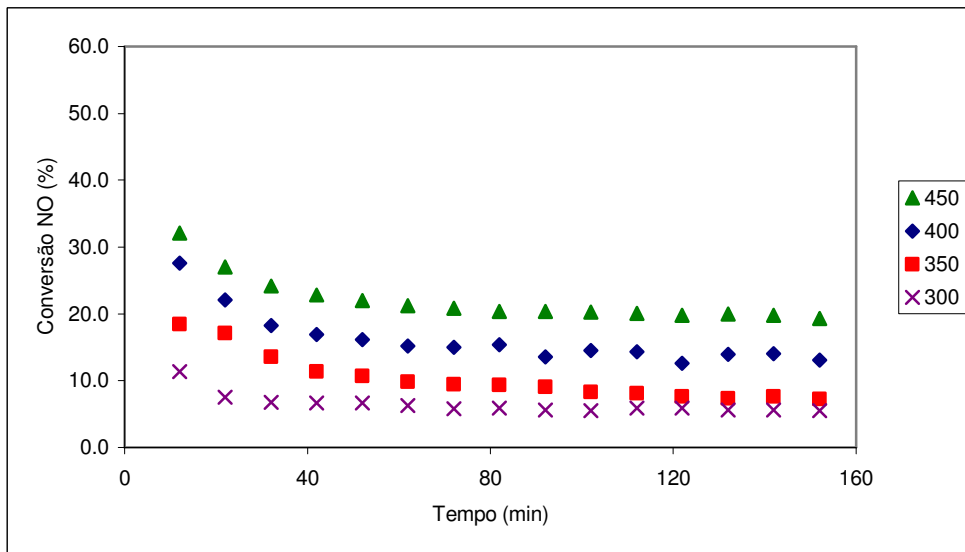


Figura 5.19: conversão de NO com o tempo de reação, para o coque TP700, a diferentes temperaturas e pressão parcial de NO de 0,05 atm.

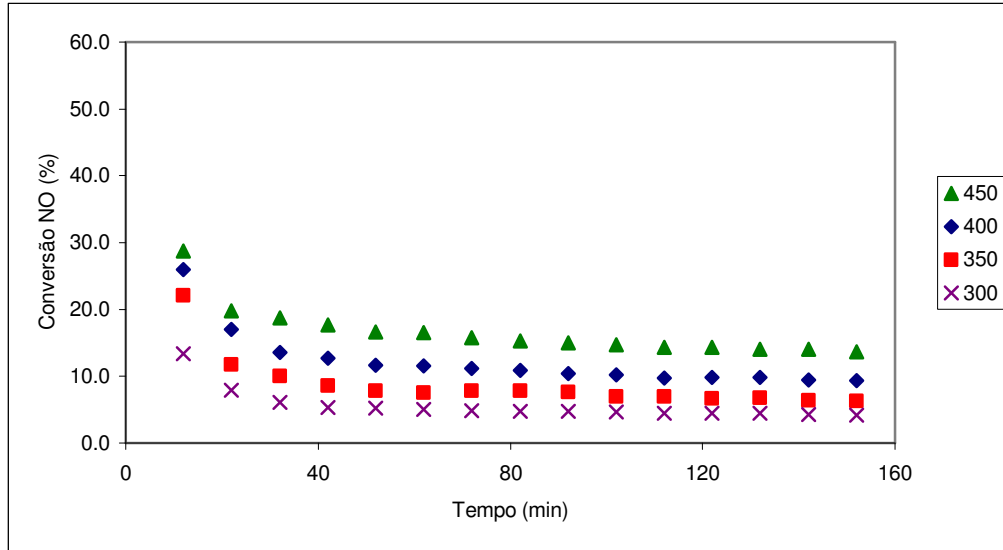


Figura 5.20: conversão de NO com o tempo de reação, para o coque TP800, a diferentes temperaturas e pressão parcial de NO de 0,05 atm.

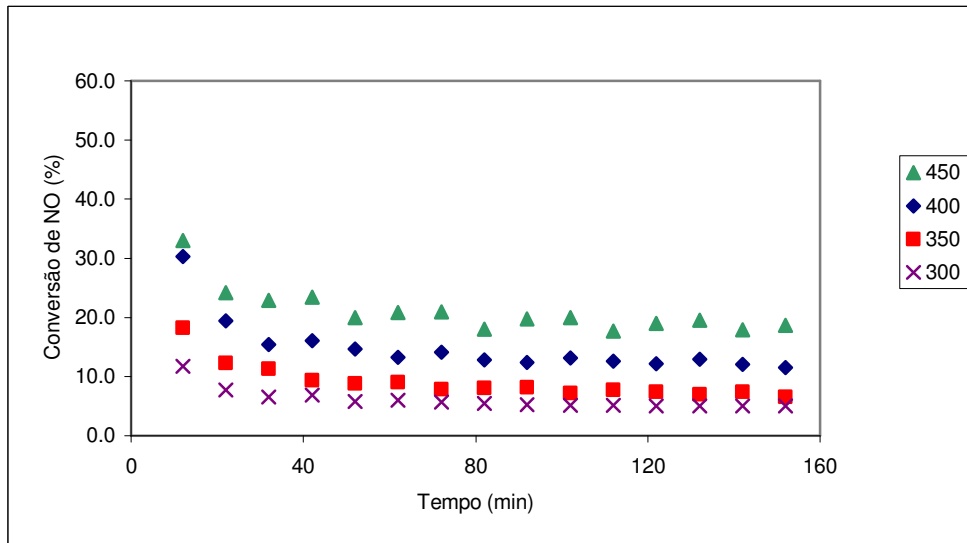


Figura 5.21: conversão de NO com o tempo de reação, para o carvão ativado TA10, a diferentes temperaturas e pressão parcial de NO de 0,05 atm.

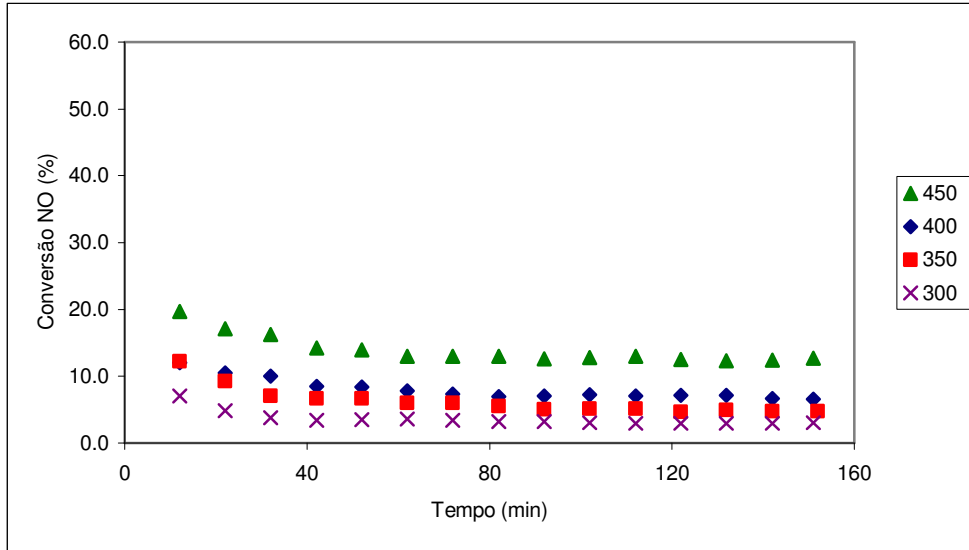


Figura 5.22: conversão de NO com o tempo de reação, para o carvão ativado TA20, a diferentes temperaturas e pressão parcial de NO de 0,05 atm.

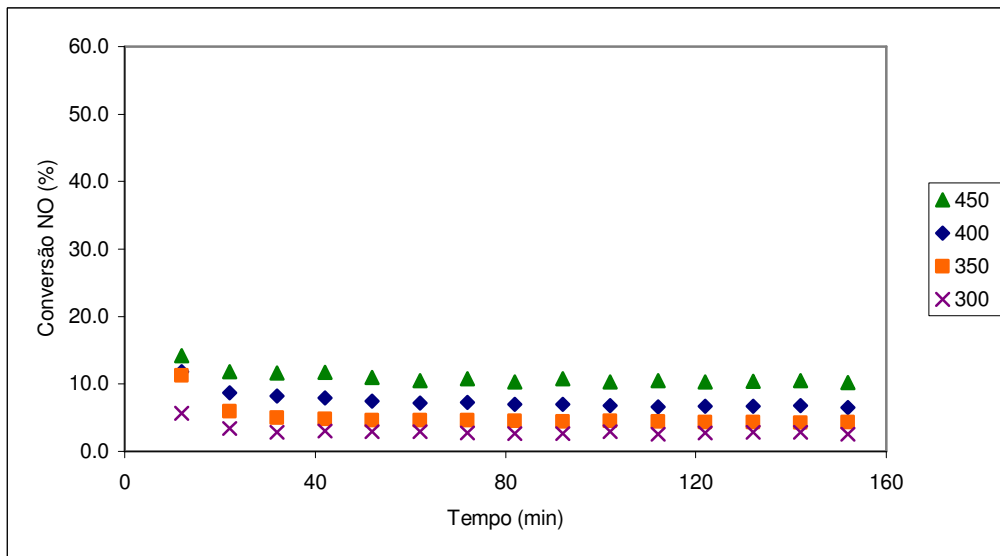


Figura 5.23: conversão de NO com o tempo de reação, para o carvão ativado TA32, a diferentes temperaturas e pressão parcial de NO de 0,05 atm.

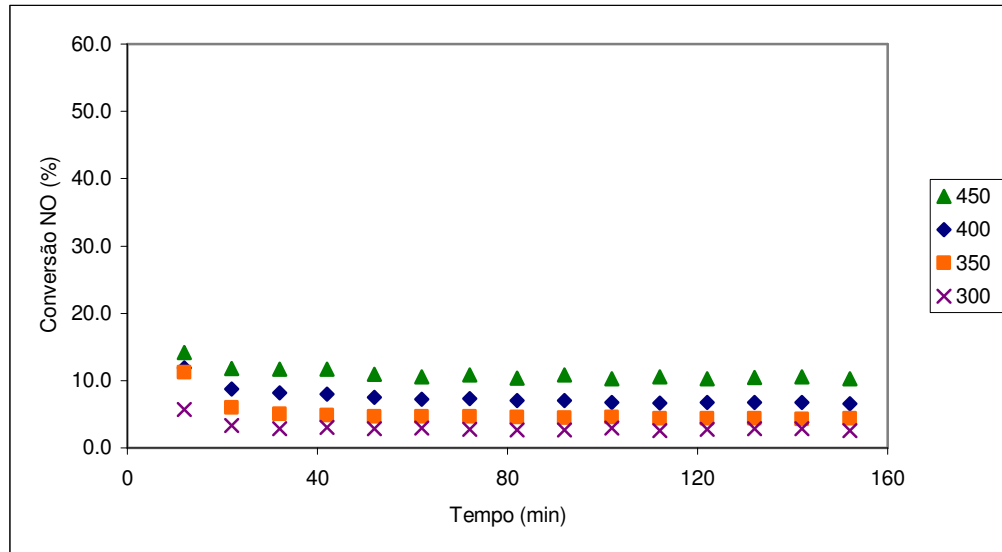


Figura 5.24: conversão de NO com o tempo de reação, para o carvão ativado Norit, a diferentes temperaturas e pressão parcial de NO de 0,05 atm.

Nas Figuras 5.18 a 5.24 verifica-se que inicialmente ocorre uma diminuição da conversão de NO, após a conversão torna-se praticamente constante. Essa diminuição inicial na conversão é devido à formação de sítios ativos muito reativos durante o tratamento térmico a 500°C, realizado antes da reação (García & Mondragón, 2004). Os grupos carboxílicos são decompostos em temperaturas entre 100 – 400°C, enquanto as lactonas e os fenóis são decompostos em temperaturas acima de 500°C (Figueiredo *et al.*, 1999). Desse modo, os grupos carboxílicos são decompostos durante o tratamento térmico e são responsáveis pela formação de sítios ativos muito reativos.

Os sítios muito reativos reagem com NO, de acordo com a reação (20a), formando complexos oxigenados e nitrogenados. A formação de CO₂ (reação 23) resulta, também, nos sítios muito reativos. As reações que levam à formação de CO₂ (reações 22 e 23) são mais lentas que a quimissorção de NO (reação 20a). Assim, a quantidade de sítios muito reativos diminui no início da reação, levando à diminuição da conversão de NO.

A velocidade de decomposição do NO para um reator diferencial é dada pela seguinte expressão:

$$r_{NO} = \frac{F_{NO_0} X_{NO}}{W} \quad (5.2)$$

onde:

r_{NO} : Velocidade de redução do NO [mol.g⁻¹.min⁻¹]

F_{NO_0} : Fluxo de NO na alimentação [mol.min⁻¹]

X_{NO} : Grau de conversão de NO

W : Massa de carbono na amostra [g].

Para verificar se haviam limitações por transferência de massa externa calculou-se a razão entre a velocidade da reação (eq. 5.2) e o coeficiente de transferência de massa no filme (eq. 3.20) multiplicado pela concentração de NO ($r_{NO}/K_F \cdot C_{NO}$). Essa razão é obtida igualando-se o fluxo de transferência de massa no filme externo com a velocidade da reação. Se essa razão for pequena, a concentração no fluido é muito próxima da concentração na superfície da partícula e, assim, a transferência de massa externa é desprezível. Para a transferência de massa intra-partícula, calculou-se o fator de efetividade (Froment & Bischoff, 1990). Em ambos os casos, os efeitos sobre a velocidade da reação foram desprezíveis.

As reações NO-C foram realizadas com um baixo consumo de carbono, de até cerca de 5%. De acordo com a Figura 5.7, para um grau de conversão de 5% o aumento na área superficial é pequeno, em torno de 3%. Desse modo, a área superficial ativa (ASA) não varia muito durante a reação e, conseqüentemente, a concentração de sítios ativos disponíveis pode ser considerada constante durante a reação, pois a pequena modificação verificada na estrutura porosa não deve influenciar a fração dos sítios ocupados. Por isso, a lei da potência (eq. 3.27) será considerada dependente apenas da concentração, ou pressão parcial, de óxido nítrico.

A ordem da reação do NO com carbono foi assumida como sendo de primeira ordem em relação ao NO, pois na revisão feita por Aarna & Suuberg (1997) a maior parte dos dados encontrados na literatura são de primeira ordem para o NO. Além disso, Koepsel *et al.* (2002) estudaram a redução de

NO com coque de carvão mineral catarinense e também obtiveram a mesma ordem. Desse modo, a constante da velocidade da reação, k , foi calculada através da equação (3.30):

$$r_{NO} = k \cdot p_{NO} \quad (3.30)$$

A partir da equação (3.30) as velocidades específicas k da reação foram calculadas na faixa de temperatura estudada, para a determinação da reatividade dos materiais estudados. Os dados de k são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: constantes das velocidades de reação do NO [mol.g⁻¹.min⁻¹.atm⁻¹] para os diversos materiais carbonosos.

Material	Temperatura (°C)			
	300	350	400	450
TP600	3,04E-04	5,91E-04	9,29E-04	11,9E-04
TP700	1,98E-04	2,87E-04	4,82E-04	6,91E-04
TP800	1,58E-04	2,42E-04	3,48E-04	5,08E-04
TA10	1,80E-04	2,58E-04	4,32E-04	6,52E-04
TA20	1,17E-04	1,92E-04	2,74E-04	4,85E-04
TA32	1,32E-04	1,90E-04	2,96E-04	4,79E-04
Norit	0,64E-04	1,05E-04	1,65E-04	2,46E-04

De acordo com os dados da Tabela 5.8, bem como através das Figuras 5.18 a 5.24, verifica-se que a seguinte ordem decrescente de reatividade: TP600>TP700>TA10>TP800>TA20≈TA32>Norit. A maior reatividade do TP600 pode estar relacionada com a sua maior capacidade de adsorção de NO nas temperaturas entre 45°C – 85°C, verificado anteriormente, embora os sítios ativos para adsorção física e para quimissorção não serem da mesma natureza.

Comparando-se os dados da Tabela 5.8 com os dados da Tabela 5.2, verifica-se que não existe uma relação direta entre a área superficial BET e a reatividade dos materiais carbonosos, pois caso houvesse, o carvão ativado Norit deveria apresentar a maior reatividade, seguido pelo TA32 e assim por diante. Desse modo, a concentração de sítios disponíveis (C_c), ou área superficial reativa (RSA), não é proporcional à área superficial BET.

As cinzas dos materiais carbonosos podem conter metais catalisadores para a reação NO-C, como ferro e potássio. A turfa usada para preparação dos materiais carbonosos nesse trabalho é da mesma turfeira que a turfa da qual Claudino *et al.* (2004) prepararam o coque TP8, através da pirólise a 800°C, o qual foi verificado que possui 1,07% de ferro e 0,66% de potássio. Assim, certamente os materiais carbonosos obtidos nesse trabalho devem possuir potássio e ferro em sua composição, os quais possuem efeito catalítico para reação NO-C (Illán-Gómez *et al.*, 1995a, 1995c e 1996).

Entretanto, observa-se através da comparação dos dados das Tabelas 5.9 e 5.1, que o efeito catalítico das cinzas não varia com o teor de cinzas para a faixa de teores encontrados nos materiais carbonosos preparados, ou seja, entre 24% e 40%, pois o material carbonoso obtido de turfa com o menor teor de cinzas (TP600) tem a maior reatividade. Desse modo, outra propriedade dos materiais carbonosos estudados deve ter uma influência muito maior na reação NO-C que o teor de cinzas para teores entre 24% e 40%. Além disso, Claudino *et al.* (2004) não encontraram potássio e nem ferro no Norit PK 3-5, o que pode ser uma das causas da baixa reatividade desse carvão ativado.

Verifica-se, ainda através da comparação dos dados das Tabelas 5.8 e 5.1, uma relação entre o teor de nitrogênio do material carbonoso e a sua reatividade, a qual pode ser visualizada na Figura 5.25. O nitrogênio contido no material carbonoso parece ter um efeito de melhorar a sua reatividade para a redução do óxido nítrico (Matzner & Boehm, 1998). Assim, nitrogênio aumenta a quimissorção de NO (Yang & Kaneko, 2002), o que pode ser atribuído a um mecanismo de transferência de elétrons durante a adsorção de NO, com a formação de hiponitrito (Figura 3.7), facilitando a formação de N_2 (Matzner & Boehm, 1998).

Desse modo, os sítios para adsorção física são diferentes dos sítios para a quimissorção. Enquanto na adsorção física são os complexos oxigenados, na quimissorção os sítios são complexos nitrogenados.

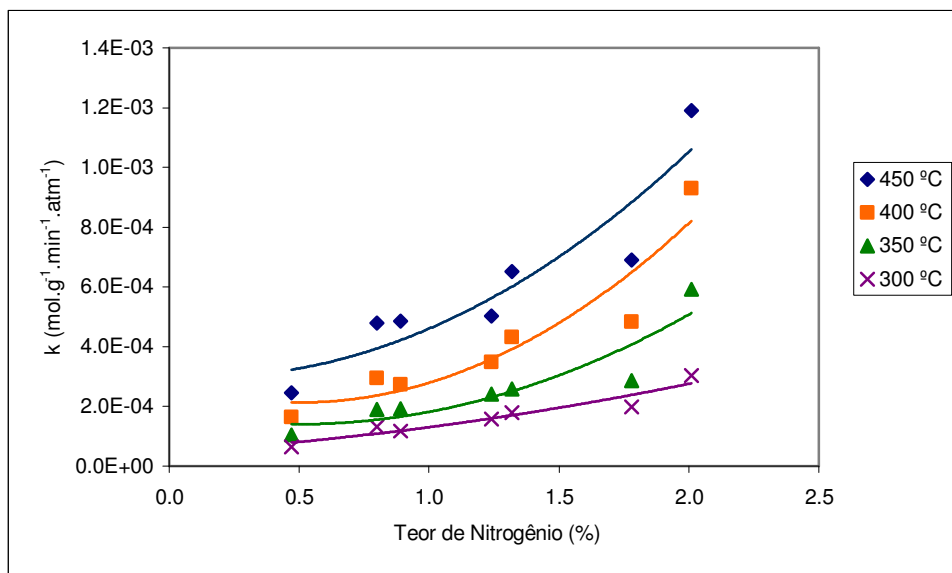


Figura 5.25: reatividade dos materiais carbonosos em função do teor de nitrogênio. Pontos: dados experimentais. Curvas: ajuste polinomial dos dados experimentais.

O coque de turfa, TP600, apresentou reatividade maior para a redução de NO que o coque de carvão usado por Koepsel *et al.* (2002), também pirolisado a 600°C: superior em cerca de 59% a 350°C e 45% a 400°C.

Devido à complexidade da reação NO-C é difícil obter uma correlação direta entre as características físico-químicas e a reatividade dos materiais carbonosos.

A dependência da constante da velocidade de reação com a temperatura foi descrita pela equação de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.28)$$

onde:

k : Constante da velocidade [$\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{atm}^{-1}$]

k_0 : Fator de freqüência [$\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{atm}^{-1}$]

E_a : Energia de ativação [kcal mol^{-1}]

R : Constante universal dos gases [$1,987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]

T : Temperatura [K]

Pela inclinação da reta, obtida da regressão linear de $\ln k$ versus $1/T$, os valores da energia de ativação da reação e do fator de freqüência foram obtidos. Os dados para os materiais carbonosos estudados são apresentados na Figura 5.26.

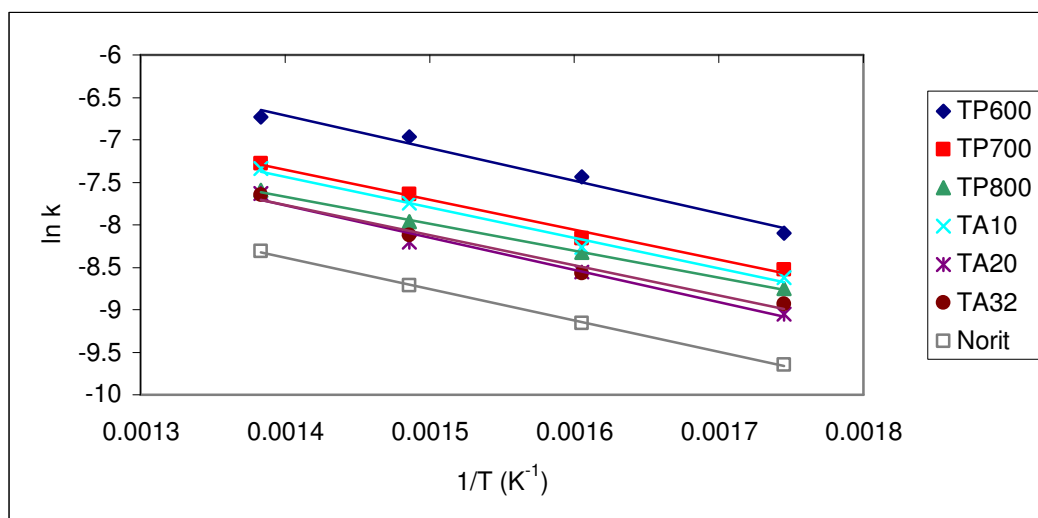


Figura 5.26: diagrama de Arrhenius dos materiais carbonosos. Pontos: dados experimentais. Retas: linearização dos dados experimentais.

Através dos dados apresentados na Figura 5.26, a energia de ativação aparente e o fator de freqüência foram calculados a partir da linearização da expressão de Arrhenius para cada um dos materiais estudados. Os resultados são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: energia de ativação e fator de frequência da redução de NO com os materiais carbonosos estudados.

Material	k_0	E_a	R^2
TP600	0,260	7,62	0,9809
TP700	0,090	7,01	0,9907
TP800	0,040	6,31	0,9986
TA10	0,092	7,17	0,9874
TA20	0,086	7,55	0,9833
TA32	0,060	7,03	0,9825
Norit PK 3-5	0,040	7,34	0,9993

$k_0 = [mol.g^{-1}.min^{-1}.atm^{-1}]$, $E_a = [kcal mol^{-1}]$

De acordo com a Tabela 5.9, a energia de ativação variou entre 6,31 kcal·mol⁻¹, para o TP800, e 7,62 kcal·mol⁻¹, para o TP600. A energia de ativação obtida por Koepsel *et al.* (2002) para coque de carvão foi ligeiramente superior (8,20 kcal·mol⁻¹) que o encontrado para os materiais carbonosos estudados neste trabalho. A energia de ativação encontrada para os carvões ativados é ligeiramente menor do valor obtido por Illán-Gómez *et al.* (1993) com um carvão ativado de área superficial semelhante (457 m²·g⁻¹), que apresentou energia de ativação de 10,75 kcal·mol⁻¹. García & Mondragón (2004) reportaram que a reação de materiais carbonosos com NO tem natureza radicalar e, por esse motivo, a energia de ativação é baixa.

Para reações gás-sólido, o fator de frequência tem relação com o número de sítios ativos, pois somente as colisões do(s) reagente(s) gasoso(s) com os sítios ativos levarão à formação dos produtos. Desse modo, quanto maior o número de sítios ativos, maior o número de colisões e, conseqüentemente, maior o fator de frequência. De acordo com a Tabela 5.9, a ordem decrescente do fator de frequência para os materiais carbonosos estudados é a seguinte: TP600>TP700≈TA10>TA20>TA32>TP800=Norit.

5.3.2 Cinética da Reação NO-C Catalisada

O coque TP800 impregnado com cobre, TP800Cu, e com níquel, TP800Ni, foram usados na reação NO-C catalisada. Os resultados do TP800Cu são apresentados na Figura 5.27 e do TP800Ni na Figura 5.28.

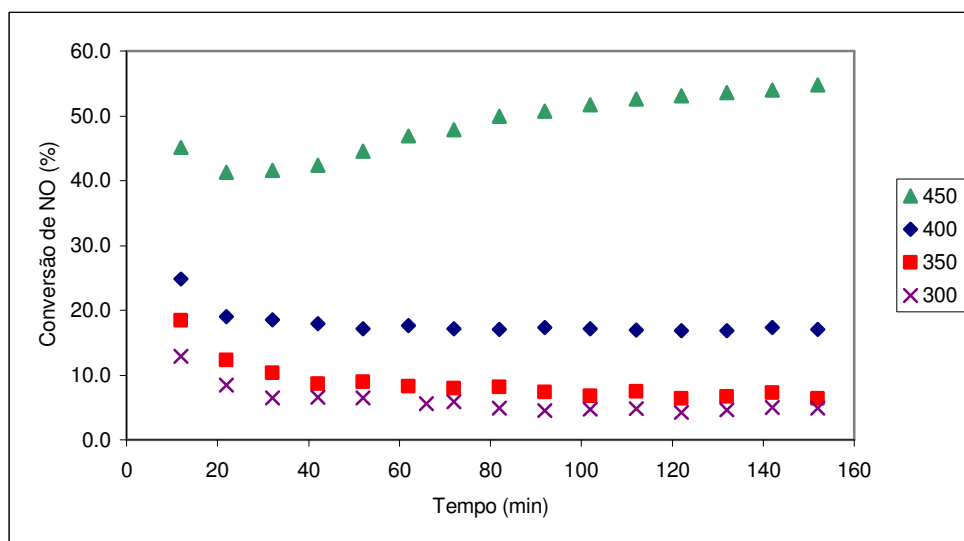


Figura 5.27: conversão de NO com o tempo de reação para TP800Cu, a diferentes temperaturas e pressão parcial de NO de 0,05 atm.

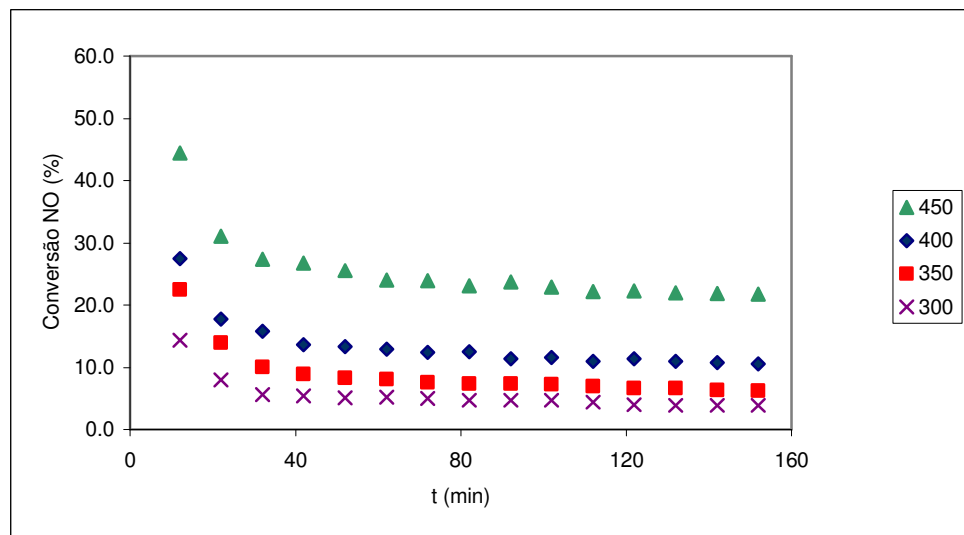


Figura 5.28: conversão de NO com o tempo de reação para TP800Ni, a diferentes temperaturas e pressão parcial de NO de 0,05 atm.

A velocidade de decomposição do NO foi calculada através da equação (5.2). Da mesma forma que para a reação NO-C não-catalisada, a ordem da reação também foi considerada como de primeira ordem em relação ao NO (Illán-Gómez *et al.*, 1995d). Desse modo, a velocidade específica k foi calculada pela equação (3.30), cujos dados estão na Tabela 5.10. O diagrama de Arrhenius é apresentado na Figura 5.29. O fator de frequência e a energia de ativação foram calculados pela equação de Arrhenius (3.28), sendo que os resultados também são apresentados na Tabela 5.10.

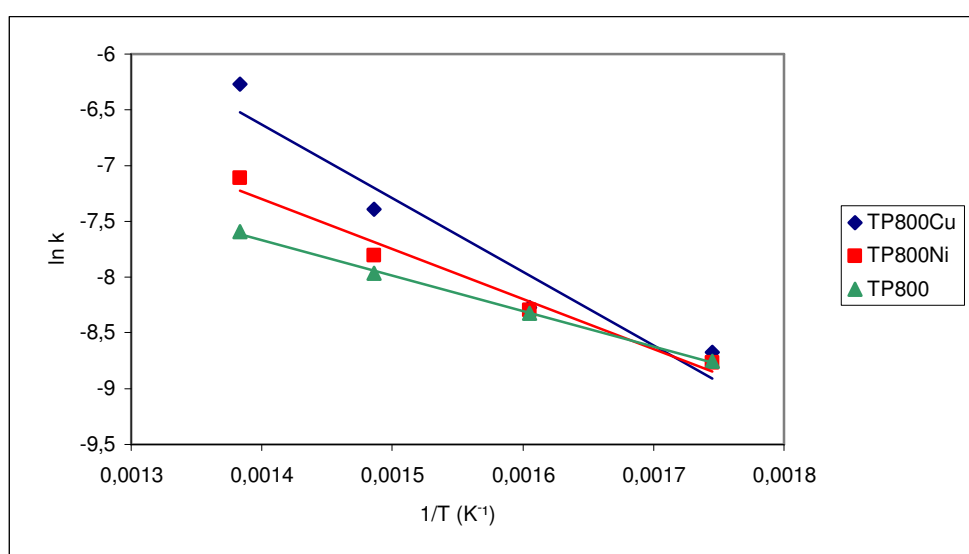


Figura 5.29: Diagrama de Arrhenius do TP800Ni, TP800Cu e TP800. Pontos: dados experimentais. Retas: linearização dos dados experimentais.

Tabela 5.10: energia de ativação, fator de frequência e velocidade específica k da redução de NO com os coques TP800, TP800Cu e TP800Ni.

		TP800	TP800Cu	TP800Ni
k [$mol.g^{-1}.min^{-1}.atm^{-1}$]	300°C	1,58E-04	1,70E-04	1,55E-04
	350°C	2,42E-04	2,55E-04	2,49E-04
	400°C	3,48E-04	6,15E-04	4,09E-04
	450°C	5,03E-04	18,9E-04	8,14E-04
k_0 [$mol.g^{-1}.min^{-1}.atm^{-1}$]		0,04	13,48	0,36
E_a [$kcal. mol^{-1}$]		6,31	13,11	8,91
R^2		0,9986	0,9300	0,9746

Os dados da Tabela 5.10 mostram que TP800Cu apresenta a maior energia de ativação, bem como a maior reatividade. Isso pode ser explicado pelo fato do cobre ter maior capacidade de ser reduzido pelo carbono (Illán-Gómez *et al.*, 1995d).

As propriedades magnéticas parecem afetar a interação metal-NO devido à presença de elétrons desemparelhados na molécula de NO (Zarifayanz *et al.*, e Solbaken & Reyerson, citados por Illán-Gómez *et al.*, 1995d). Essa molécula poderia reagir com elétrons desemparelhados existentes na superfície do material carbonoso, formando espécies C-NO. A presença de metais com elétrons desemparelhados (paramagnético ou ferromagnético) pode modificar essa interação. Por isso, a quimissorção dissociativa ocorre com o níquel (metal ferromagnético) a baixas temperaturas, enquanto que com cobre (metal diamagnético) esse processo não é observado (Illán-Gómez *et al.*, 1995d).

Os coques impregnados possuem energia de ativação muito superior ao coque TP800. Segundo Illán-Gómez *et al.* (1995d), cobre possui energia de ativação maior que ferro, níquel e cobalto para reação NO-C. Além disso, tanto o cobre como o níquel podem ter sido depositados sobre sítios catalíticos de potássio e ferro, que são catalisadores mais efetivos em baixas temperaturas (200°C – 300°C) que o níquel e o cobre, enquanto o cobre é mais efetivo que o ferro, potássio e o níquel a 450°C – 500°C (Illán-Gómez *et al.*, 1996). Isso pode explicar a baixa reatividade do TP800Cu e do TP800Ni a 300°C, quando comparado com o TP800, bem como a maior energia de ativação desses materiais, principalmente do TP800Cu.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.10, verifica-se que o fator de frequência aumenta com o aumento da energia de ativação. Uma relação linear entre $\ln(k_0)$ e E_a é obtida, mostrando que existe o efeito de compensação verificado por Zentner (1979).

O TP800Cu apresenta reatividade maior que o TP600 (Tabelas 5.8) apenas na temperatura de 450°C enquanto o TP800Ni apresenta reatividade menor que o TP600 nas temperaturas estudadas.

5.4 Mecanismo da Reação NO-C

Com o objetivo de melhor entender o mecanismo da reação NO-C, balanços de massa do nitrogênio e oxigênio foram realizados para os coques TP800 e TP800Cu. Além disso, a formação de complexos C(O) e C(N) na reação de NO-C foi investigada através de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) para os coques citados. Além disso, os espectros XPS também foram usados na determinação do estado químico do cobre no coque TP800Cu.

5.4.1 Mecanismo da Reação NO-C Não-catalisada

Na Figura 5.30 apresentam-se os balanços de massa do nitrogênio e do oxigênio durante a reação NO-C para o TP800, na temperatura de 450°C. O balanço de nitrogênio foi calculado a partir da quantidade de nitrogênio que entra no reator na forma de NO e da quantidade que sai na forma de NO não convertido e na forma de N₂. O balanço de oxigênio foi calculado da mesma

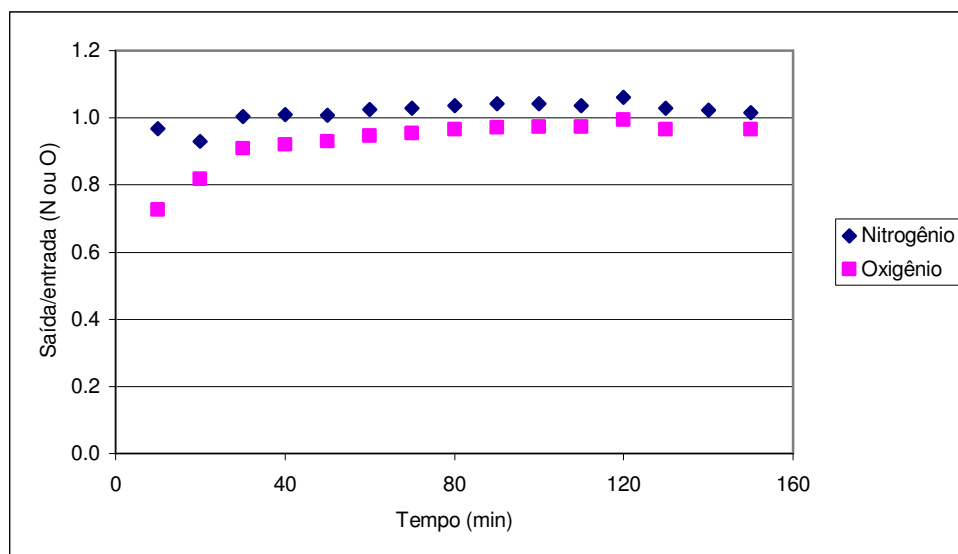


Figura 5.30: balanço de massa do nitrogênio e do oxigênio durante a reação de NO com o coque TP800, na temperatura de 450°C.

forma, ou seja, através da quantidade de oxigênio que entra no reator na forma de NO e que sai na forma de CO₂, pois CO não foi encontrado nos produtos da reação.

De acordo com os resultados do balanço de massa de nitrogênio, da Figura 5.30, verifica-se que ocorre um pequeno acúmulo de nitrogênio na superfície do TP800 durante os primeiros 30 min de reação, sendo que após ocorre uma liberação maior de nitrogênio que a quantidade que entra no reator. Esse resultado indica que, provavelmente, as reações que ocorrem na superfície do TP800 são as reações (20a) e (20c), sendo que durante os 30 min iniciais a reação (20a) ocorre com uma velocidade maior que a reação (20c), causando o acúmulo de nitrogênio na forma de complexos C(N) (Yang *et al.*, 2000a).

Após os 30 min iniciais ocorre a perda de nitrogênio contido na superfície do TP800 devido à maior velocidade da reação (20c) em relação à reação (20a). Isso pode estar ocorrendo devido ao aumento da velocidade da reação (20c), causado pelo aumento da concentração de complexos nitrogenados, e pela diminuição simultânea da velocidade da reação (20a), provocada pela diminuição da concentração dos sítios ativos para essa reação (sítios de carbono livres, ou seja, sem oxigênio e sem nitrogênio). Através do balanço de massa de nitrogênio pode-se verificar que a perda de nitrogênio após os 30 min iniciais foi maior que o acúmulo ocorrido até os 30 min de reação. A perda do nitrogênio contido no TP800 antes da reação foi de cerca de 30%.

O balanço de oxigênio, também na Figura 5.30, mostra que ocorre um acúmulo de oxigênio durante a reação com NO, devido à formação de complexos oxigenados C(O) na superfície do TP800, também descrito pelas reações (20a) e (20c).

Na Figura 5.31 apresenta-se o espectro XPS do coque TP800 na faixa de 0 até 1100 eV. O pico de maior intensidade é do carbono no orbital 1s (C 1s) seguido pelo do oxigênio (O 1s). Para o TP800, os outros elementos encontrados na superfície são nitrogênio (N 1s), enxofre (S 2p) e cálcio (Ca

2p). Silício também foi encontrado (Si 2p, em torno de 99 eV, e Si 2s, em torno de 151 eV), mas o qual não foi detalhado no espectro (Klein, 2004).

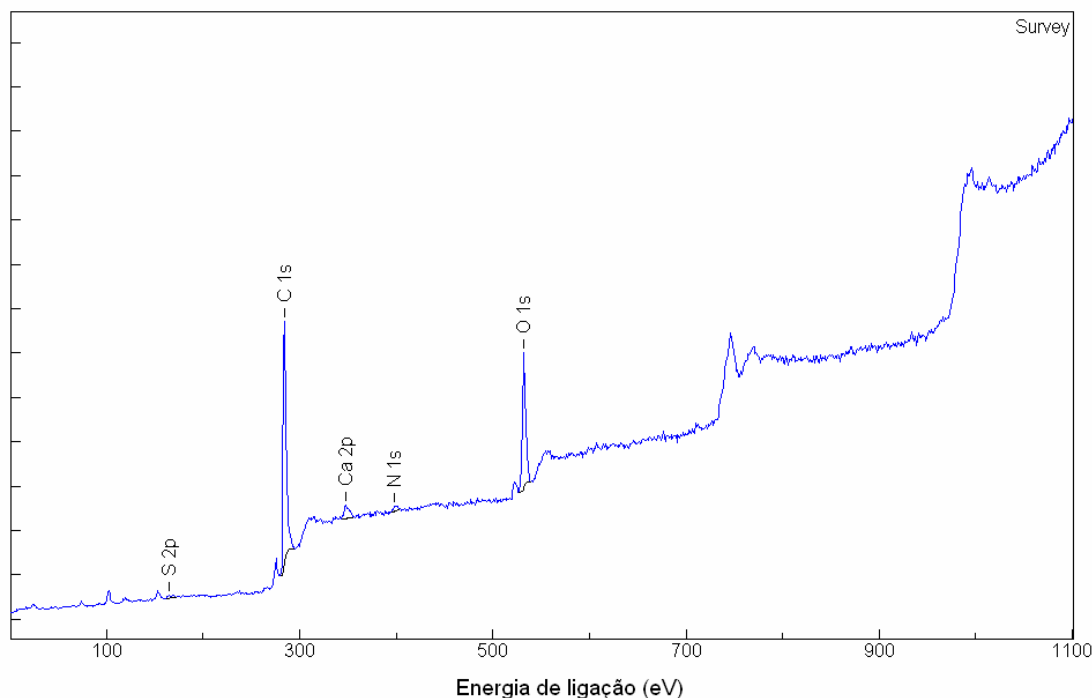


Figura 5.31: espectro XPS do TP800, na faixa de 0 a 1100 eV.

Na Tabela 5.11 estão os dados da composição química superficial obtidos por XPS para o coque TP800 fresco, após a adsorção de NO a 25°C e 0,987 atm (TP800Ads), e após a reação com NO a 450°C (TP800Rea).

Tabela 5.11: composição química superficial do TP800 fresco, após adsorção de NO e após a reação com NO.

Material	Concentração superficial (%)				
	C	N	O	S	Ca
TP800	77,42	1,93	19,53	0,37	0,75
TP800Ads	77,64	1,84	19,10	0,50	0,92
TP800Rea	76,43	1,23	21,44	0,10	0,80

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.11, verifica-se que as diferenças entre o TP800 e o TP800Ads são pequenas e devem estar dentro da faixa de variação dos teores superficiais dos elementos encontrados nos materiais carbonosos.

Entre o TP800 e o TP800Rea verifica-se uma diminuição no teor de carbono e nitrogênio, e um aumento no teor de oxigênio superficial. A diminuição no teor de nitrogênio superficial foi de cerca de 36%, valor ligeiramente superior ao encontrado através do balanço de massa (Figura 5.30). A variação nos teores de oxigênio e de nitrogênio está relacionada com a formação de complexos oxigenados e a liberação de N_2 , respectivamente, o que é descrito pelas reações (20a), (20c) e (22) da revisão bibliográfica. Como ocorre uma perda de nitrogênio da superfície do TP800, certamente a formação de complexos nitrogenados através da reação (20a) é menor que o consumo desses complexos na reação (20c), ocorrendo, dessa forma, o consumo de complexos nitrogenados presentes no TP800 antes da reação. Esses resultados confirmam os resultados obtidos no balanço de massa (Figura 5.29). A diminuição no teor de carbono deve-se à formação de CO_2 , que deve ocorrer devido às reações (22) e (23) da revisão bibliográfica.

Na Figura 5.32 apresenta-se o espectro XPS do carbono (1s) para o TP800, e na Tabela 5.12 apresentam-se as concentrações dos diferentes tipos de ligações superficiais encontradas para o carbono, para o TP800, TP800Ads e TP800Rea.

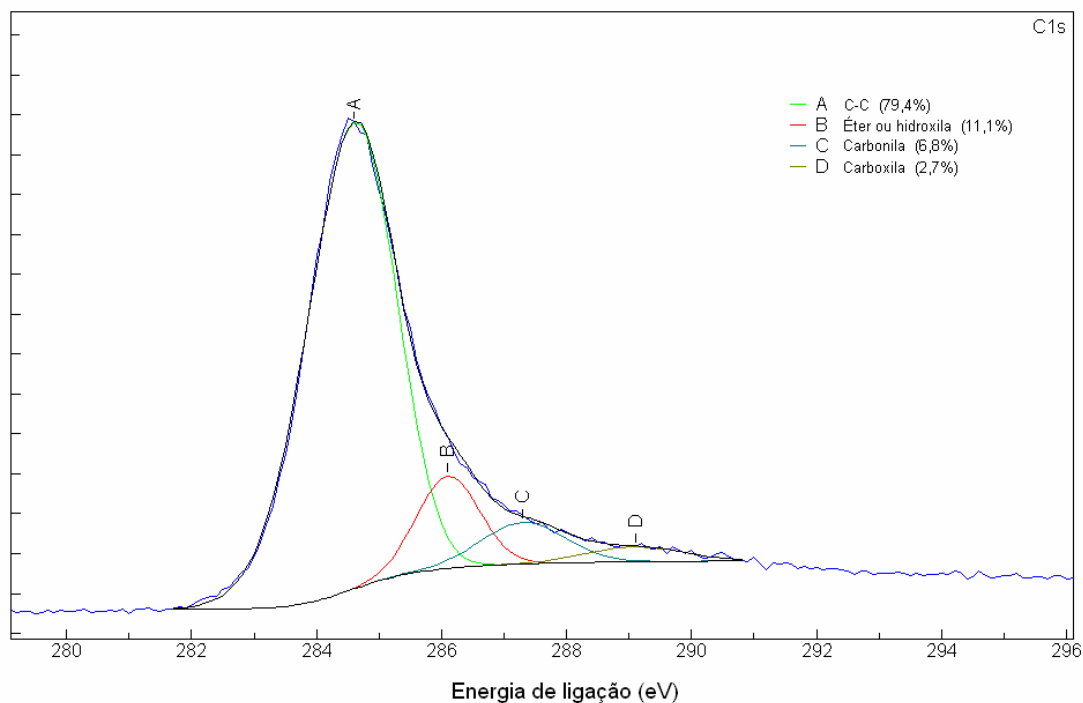


Figura 5.32: espectro XPS (C 1s) do TP800.

Tabela 5.12: concentrações dos diferentes tipos de ligações do carbono encontradas no TP800, TP800Ads e TP800Rea.

Ligação	Concentração superficial (%)		
	TP800	TP800Ads	TP800Rea
C-C	79,4	82,9	74,7
C-O-	11,1	9,2	14,2
C=O	6,8	5,0	8,2
O-C=O	2,7	2,9	2,9

A Figura 5.32 mostra que a principal ligação na superfície do TP800 é C-C. Entre as ligações com oxigênio, o TP800 possui ligações tipo éter ou hidroxilas, do tipo carbonila e as ligações encontradas em ácidos carboxílicos. A maior quantidade dessas ligações é do tipo éter ou hidroxila, indicando uma grande quantidade de grupos fenólicos na sua superfície, o que está de acordo com os resultados obtidos pelo método de Boehm, mostrados na Tabela 5.1. É importante salientar que, segundo László *et al.* (2001), os resultados da

análise de XPS e do método de Boehm não podem ser diretamente comparados. A carbonila também é encontrada na superfície do TP800. Os ácidos carboxílicos estão presentes em menor concentração.

De acordo com os dados da Tabela 5.12 verifica-se um aumento na ligação C-C (pico A) e uma diminuição nas ligações C-O- (-1,9%) e C=O (-1,8%) no TP800Ads em relação ao TP800. Os grupos carboxílicos praticamente ficaram constantes. Essas oscilações são pequenas e devem ser variações encontradas em amostras de materiais carbonosos.

O TP800 após a reação com NO (TP800Rea) apresentou uma diminuição na ligação C-C e um aumento das ligações C-O e C=O, o que pode ser explicado pela formação de complexos superficiais oxigenados durante a reação com NO, que pode ocorrer pela reação (20a), (20c) e (22) da revisão bibliográfica.

A Figura 5.33 mostra o espectro XPS do oxigênio (1s) para o TP800. Na Tabela 5.13 mostram-se as concentrações das diferentes ligações encontradas

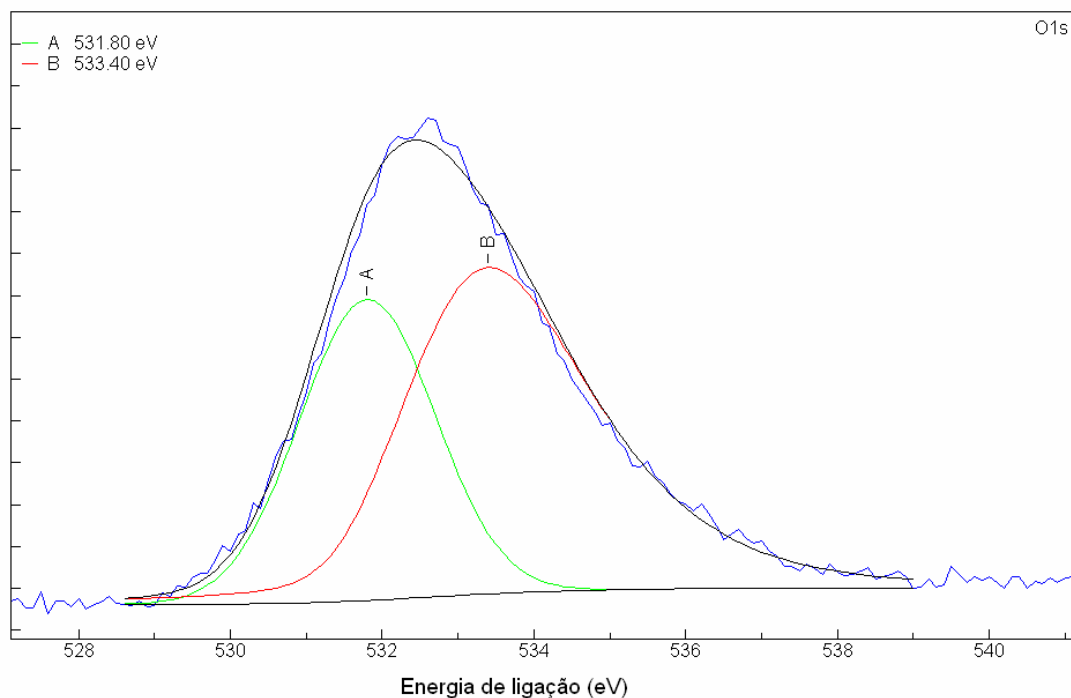


Figura 5.33: espectro XPS (O 1s) do TP800.

para o TP800, TP800 após adsorção com NO (TP800Ads) e TP800 após a reação com NO (TP800Rea).

Tabela 5.13: concentrações dos diferentes tipos de ligações do oxigênio encontradas no TP800, TP800Ads e TP800Rea.

Pico	Concentração superficial (%)		
	TP800	TP800Ads	TP800Rea
A (531,8 eV – 532,1 eV)	37,2	29,7	40,2
B (533,4 eV)	62,8	70,3	59,8

O espectro XPS do oxigênio (1s) do TP800, na Figura 5.33, apresenta dois picos. De acordo com Zhu *et al.* (1999a), oxigênio superficial em materiais carbonosos consiste de componentes inorgânicos e orgânicos. Por isso, e também devido ao alto teor de cinzas do TP800 (29,83%) e aos dados apresentados nas Tabelas 3.4 e 3.5, pode-se considerar o pico A, centrado em torno de 531,8 eV – 532,1 eV, resultante de vários grupos oxigenados orgânicos e inorgânicos como CaSO_4 , CaSO_3 , SiO e C-O- em éter, fenóis e hidroxilas, pois esses grupos possuem energias de ligação muito próximas, sendo difícil a separação dos seus picos (deconvolução). O pico B, em 533,4 eV pode ser resultado de SiO_2 e C-O- em ésteres e anidridos. Desse modo fica difícil fazer uma análise dos dados apresentados na Tabela 5.13.

Na Figura 5.34 tem-se o espectro XPS do nitrogênio (1s) para o TP800, enquanto na Tabela 5.14 estão as concentrações superficiais de diferentes grupos nitrogenados encontrados no TP800, TP800 após adsorção com NO (TP800Ads) e TP800 após a reação com NO (TP800Rea).

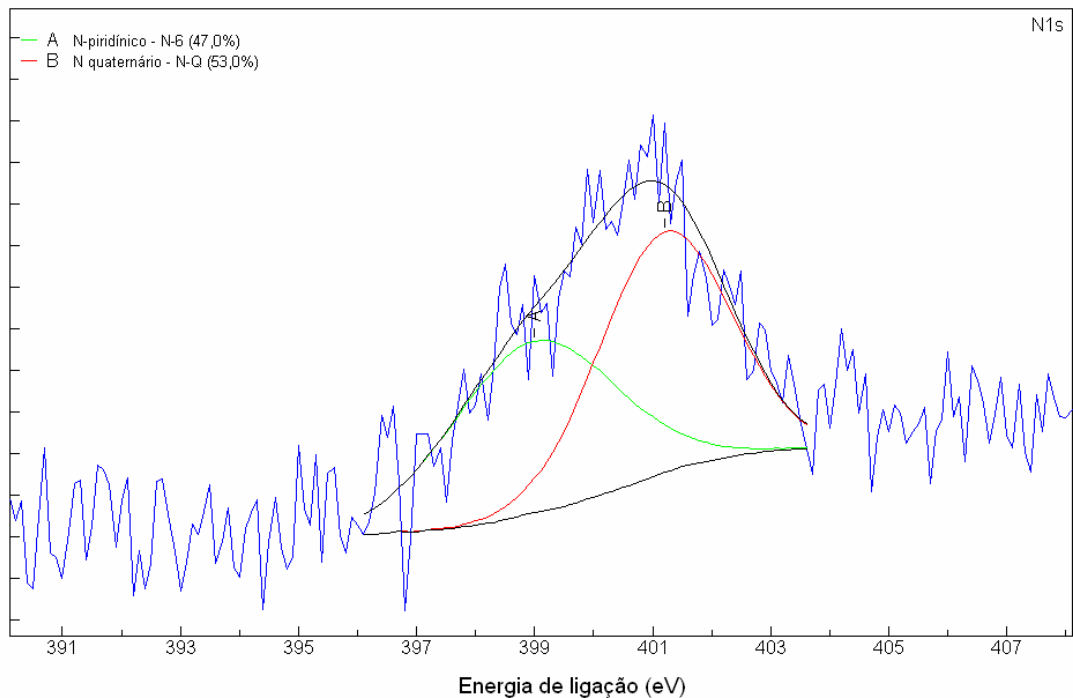


Figura 5.34: espectro XPS (N 1s) do TP800.

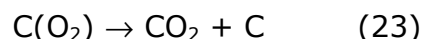
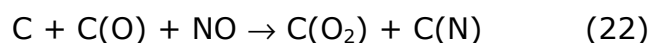
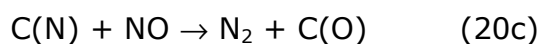
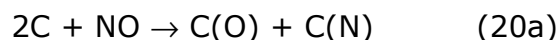
Tabela 5.14: concentrações dos grupos nitrogenados encontrados no TP800, TP800Ads e TP800Rea.

Grupo	Concentração superficial (%)		
	TP800	TP800Ads	TP800Rea
N-6	47,0	27,1	28,0
N-5	-	-	72,0
N-Q	53,0	72,9	-

O TP800 (Figura 5.34) apresentou os grupos nitrogenados piridínico (N-6, pico A) e quaternário (N-Q, pico B). De acordo com os dados da Tabela 5.14, o TP800Ads apresentou os mesmos grupos nitrogenados, sendo que a proporção desses grupos na superfície mudou, apresentando mais N-Q que N-6. Segundo García *et al.* (2004), a formação de complexo N-Q poderia estar associada com interações fracas de N-piridínico com complexos oxigenados. Mas essa alteração não deve ter ocorrido pela adsorção, que é do tipo física, com a formação de complexos C(NO), os quais não foram identificados.

O TP800Rea apresenta o N-6, mas não apresenta mais N-Q. Entretanto, o TP800Rea apresenta, além do N-6, o N-5 que engloba os seguintes grupos superficiais nitrogenados: pirrólico, piridona e nitroso. Esses grupos possuem energias de ligação muito próximas, sendo impossível a distinção dos mesmos e por isso são agrupados e chamados de N-5. A formação de complexos N-5 foi verificada durante a reação de NO com coque de resina de fenol formaldeído (Chambrion *et al.*, 1997b). Desse modo, a formação de hiponitrito durante a reação não foi verificada, mostrando que o mecanismo proposto por Matzner & Boehm (1998) não deve ocorrer durante a reação.

Assim, o mecanismo da reação NO-C não-catalisada envolve as seguintes etapas:



5.4.2 Mecanismo da Reação NO-C Catalisada

Os balanços de massa do nitrogênio e do oxigênio durante a reação entre NO e TP800Cu, na temperatura de 450°C, foram realizados da mesma forma que para o TP800 (Figura 5.30), os quais são apresentados na Figura 5.35.

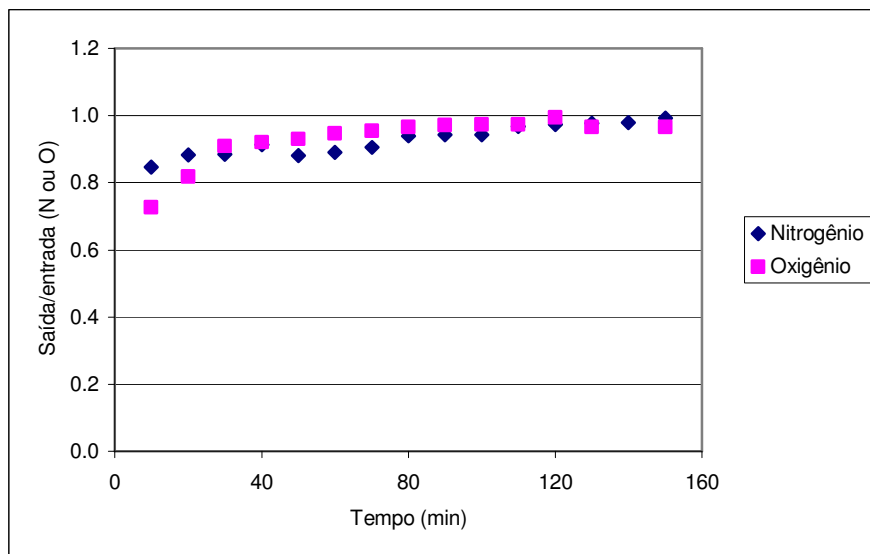


Figura 5.35: balanço de massa do nitrogênio e do oxigênio durante a reação de NO com o coque TP800Cu, na temperatura de 450°C.

Os resultados dos balanços de massa do nitrogênio e do oxigênio mostram que ocorre um acúmulo de nitrogênio e de oxigênio durante a reação NO-C, catalisada pelo cobre, na superfície do TP800Cu. Esses resultados mostram que ocorre a formação de complexos nitrogenados e oxigenados na superfície do TP800Cu e, que, nos 20 min. iniciais ocorre um atraso na liberação dos complexos oxigenados C(O), pois ocorre um maior acúmulo de oxigênio na superfície do TP800Cu. Entretanto, após 30 min de reação, os complexos oxigenados são liberados, na forma de CO₂, em uma velocidade maior que os complexos nitrogenados.

O aumento na massa de nitrogênio no TP800Cu foi de cerca de 0,0164 g, sendo que inicialmente havia cerca de 0,0132 g, obtendo-se no final 0,0296g, um aumento de cerca de 124%. Com a perda de massa causada pela gaseificação, o aumento no teor de nitrogênio alcança um valor de cerca de 163%.

Na Tabela 5.15 estão os dados da composição química superficial obtidos por XPS para o coque TP800Cu fresco, após a adsorção de NO a 25°C e 0,987 atm (TP800CuAds), e após a reação com NO a 450°C (TP800CuRea). Assim como para o coque TP800, para o TP800Cu o elemento de maior

concentração também é o carbono seguido pelo do oxigênio. Os outros elementos encontrados na superfície são nitrogênio, enxofre e cálcio. Além disso, o TP800Cu apresenta o cobre, como seria esperado. O teor de cobre superficial é menor que o teor encontrado pela Espectroscopia de Absorção Atômica, o que mostra que a maior parte do cobre foi depositada nos poros do TP800, fechando os mesmos. Silício também foi encontrado, mas para o qual não foi calculada a concentração superficial (Klein, 2004).

Tabela 5.15: composição química superficial do TP800Cu fresco, após adsorção de NO e após a reação com NO.

Material	Concentração superficial (%)					
	C	N	O	S	Ca	Cu
TP800Cu	74,58	0,27	21,54	0,78	0,84	2,00
TP800CuAds	73,50	0,37	22,32	0,93	0,78	2,10
TP800CuRea	69,28	2,27	24,90	0,88	0,93	1,75

Comparando-se os dados do TP800Cu e TP800CuAds, na Tabela 5.15, verifica-se uma diminuição no teor de carbono e um pequeno aumento no teor de oxigênio. Não existe diferença significativa no teor de nitrogênio.

O TP800CuRea tem um teor de carbono muito menor, cerca de 5%, que o TP800Cu. Durante a reação com NO ocorre um aumento no teor de nitrogênio e oxigênio, o que pode ser verificado pelo maior teor desses elementos no TP800CuRea que no TP800Cu. Esse aumento indica que ocorre a formação de complexos oxigenados e nitrogenados na superfície do material carbonoso.

O espectro XPS do carbono (1s) para o TP800Cu é apresentado na Figura 5.36. As concentrações superficiais dos diferentes tipos de ligação de C do TP800, TP800Cu após adsorção com NO (TP800CuAds) e TP800Cu após a reação com NO (TP800CuRea) são mostrados na Tabela 5.16.

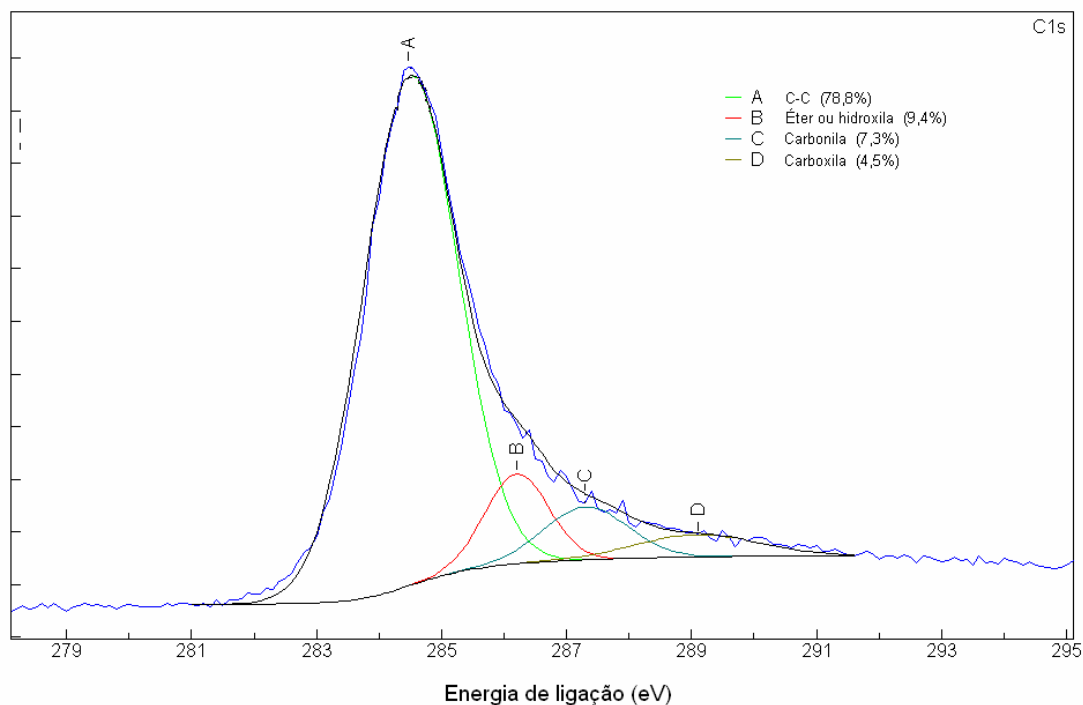


Figura 5.36: espectro XPS (C 1s) do TP800Cu.

Tabela 5.16: concentrações dos diferentes tipos de ligações do carbono encontradas no TP800Cu, TP800CuAds e TP800CuRea.

Ligação	Concentração superficial (%)		
	TP800Cu	TP800CuAds	TP800CuRea
C-C	78,8	76,3	80,4
C-O-	9,4	10,1	12,0
C=O	7,3	11,1	6,7
O-C=O	4,5	2,6	0,9

A partir dos dados apresentados na Tabela 5.16, observa-se um aumento na quantidade de ligações C-O- e, principalmente, C=O com a adsorção de NO, que pode ser devido à ligação C-N, que possui energia entre 286,3 -287,5 eV (Biniak *et al.*, 1997), indicando a possível formação de complexos C(NO). Após a reação, observa-se um aumento de ligações C-O, devido à formação de complexos C(O), bem como complexos C(N). Uma diminuição dos grupos carboxílicos ocorre após a reação, provavelmente por

estes serem os complexos oxigenados menos estáveis, sendo liberados no início da reação.

Para o TP800Cu, o espectro XPS do oxigênio (1s) é mostrado na Figura 5.37. As concentrações superficiais das diferentes ligações do oxigênio no TP800Cu, TP800Cu após adsorção com NO (TP800CuAds) e TP800Cu após a reação com NO (TP800CuRea) são mostrados na Tabela 5.17.

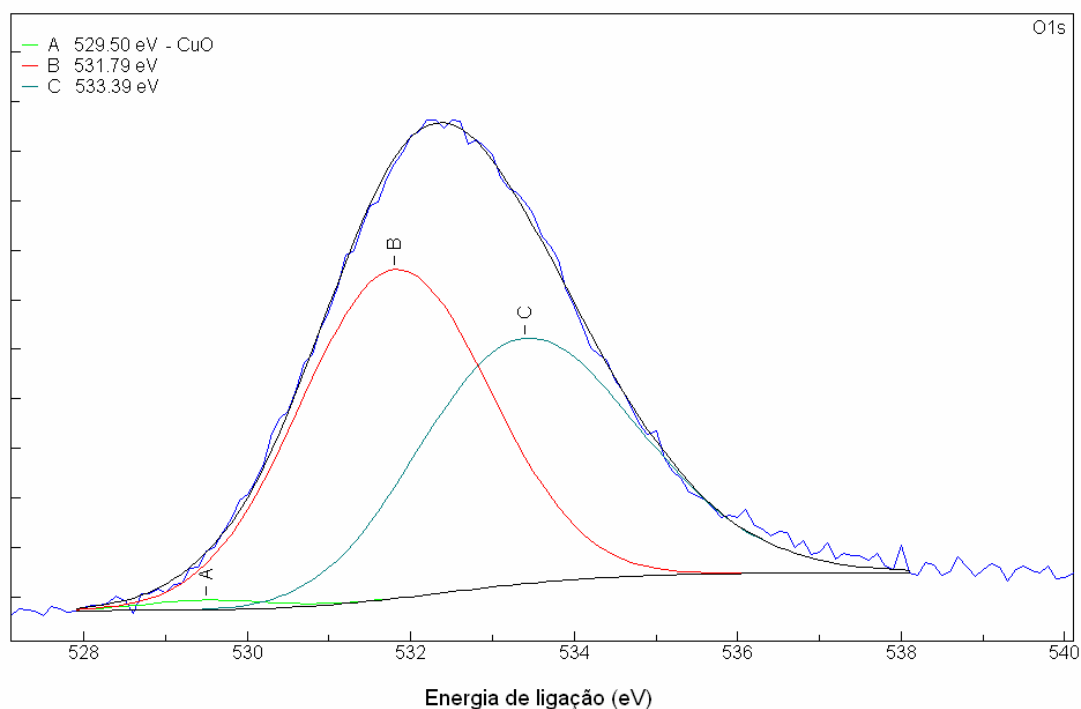


Figura 5.37: espectro XPS (O 1s) do TP800Cu.

Tabela 5.17: concentrações dos diferentes tipos de ligações do oxigênio encontradas no TP800Cu, TP800CuAds e TP800CuRea.

Pico	Concentração superficial (%)		
	TP800Cu	TP800CuAds	TP800CuRea
CuO	1,1	1,7	1,5
B (531,79 eV)	53,1	46,4	49,7
C (533,39 eV)	45,8	51,9	48,9

O mesmo caso do espectro O 1s do TP800, TP800Ads e TP800Rea ocorre com o TP800Cu, TP800CuAds e TP800CuRea, ou seja, pode-se considerar o pico B e C resultantes de vários grupos oxigenados orgânicos e inorgânicos, tornando-se muito difícil a análise dos resultados apresentados na Tabela 5.17.

Na Figura 5.38 está o espectro XPS do nitrogênio (1s) do TP800Cu, enquanto na Tabela 5.18 estão as concentrações dos grupos nitrogenados encontrados na superfície do TP800Cu, TP800Cu após adsorção com NO (TP800CuAds) e TP800Cu após a reação com NO (TP800CuRea).

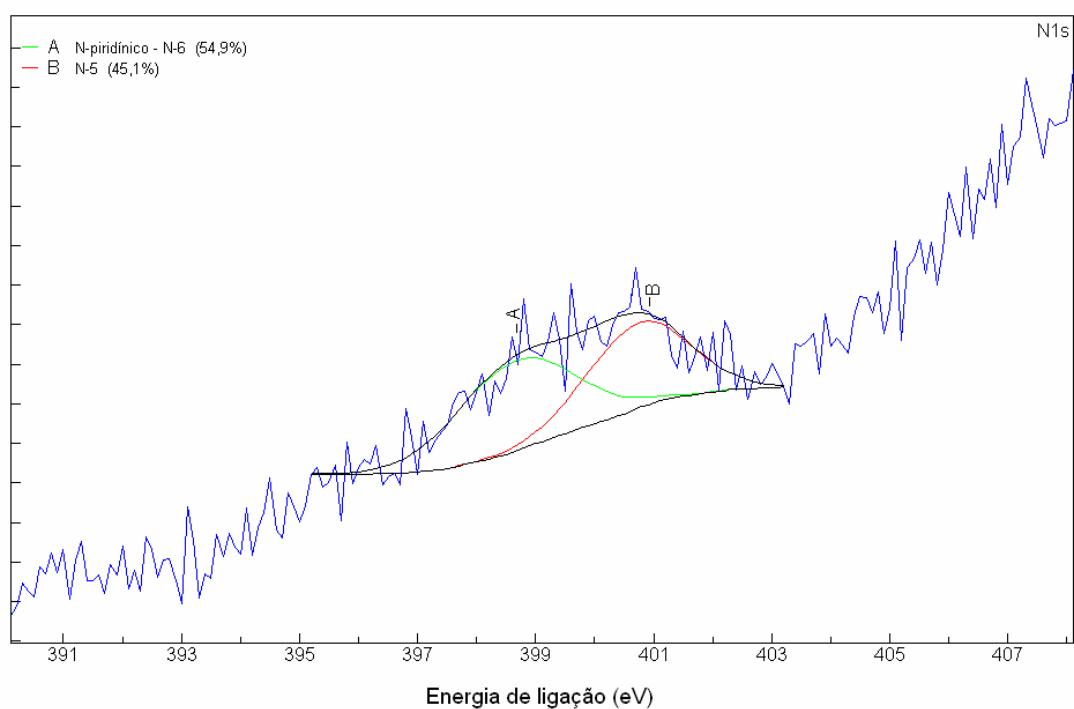


Figura 5.38: espectro XPS (N 1s) do TP800Cu.

Tabela 5.18: concentrações dos grupos nitrogenados encontrados no TP800Cu, TP800CuAds e TP800CuRea.

Grupo	Concentração superficial (%)		
	TP800Cu	TP800CuAds	TP800CuRea
N-6	54,9	52,1	54,1
N-5	45,1	47,9	45,9

O TP800Cu (Figura 5.38) apresenta N-6 (nitrogênio piridínico) e N-5 (pirrólico, piridona e complexo nitroso). De acordo com a Tabela 5.18, verifica-se que entre o TP800Cu e o TP800CuAds não existe muita diferença no teor de nitrogênio e nem uma grande alteração da concentração dos grupos nitrogenados, o que mostra que a formação de grupos nitrogenados foi pequena durante a adsorção. Entretanto, após a reação houve um incremento de 0,27% (TP800Cu) para 2,27% (TP800CuRea) na concentração de nitrogênio superficial, como foi visto na Tabela 5.15, indicando a formação de complexos nitrogenados. Esse incremento representa um aumento de 740,7 % na concentração de nitrogênio superficial, muito maior que o verificado pelo balanço de massa (163%), o que mostra que o nitrogênio acumulado durante a reação ficou na superfície do TP800Cu. De acordo com a Tabela 5.18, os complexos nitrogenados formados durante a reação são da mesma natureza, N-6 e N-5, que os encontrados no TP800Cu antes da reação.

Na Figura 5.39 tem-se o espectro XPS do cobre (2p) do TP800Cu. As concentrações superficiais das diferentes formas de cobre encontradas no TP800Cu, TP800Cu após adsorção com NO (TP800CuAds) e TP800Cu após a reação com NO (TP800CuRea) estão na Tabela 5.19.

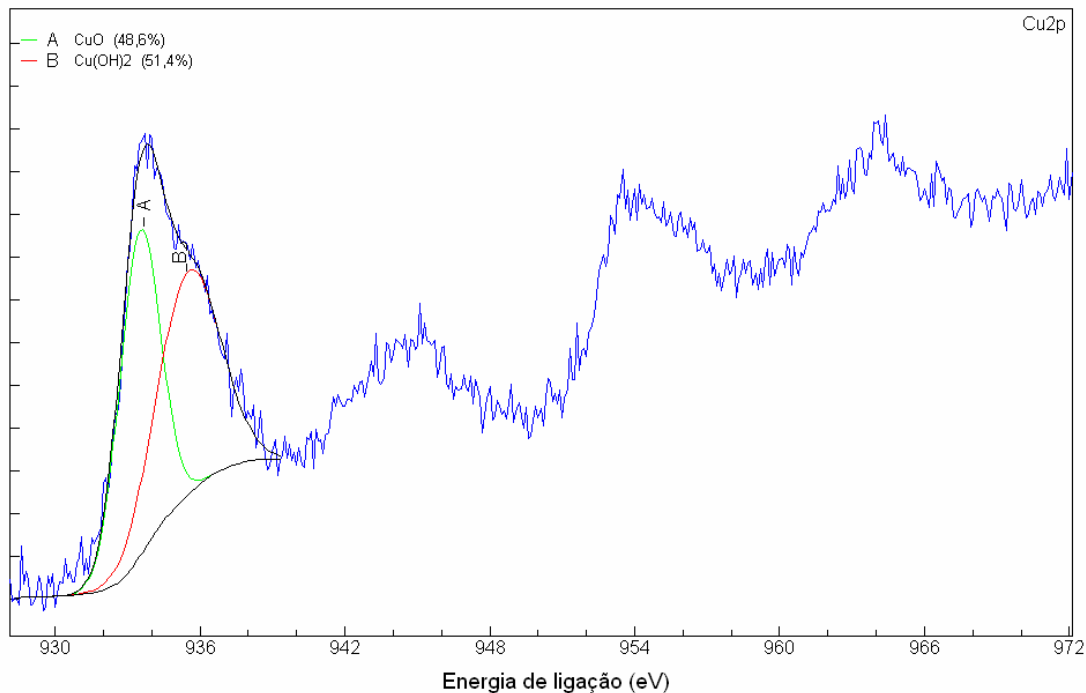


Figura 5.39: espectro XPS (Cu 2p) do TP800Cu.

Tabela 5.19: concentrações superficiais das diferentes formas químicas do cobre encontradas no TP800Cu, TP800CuAds e TP800CuRea.

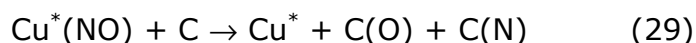
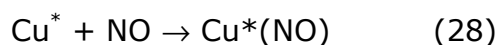
Formas químicas	Concentração superficial (%)		
	TP800Cu	TP800CuAds	TP800CuRea
CuO	48,6	59,5	53,2
Cu(OH) ₂	51,4	40,5	46,8

De acordo com a Figura 5.39, o TP800Cu apresenta Cu⁺² na forma de CuO (pico A) e Cu(OH)₂ (pico B). Morozov *et al.* (2003) e L'vov & Novichikhin (1995) relataram que o primeiro estágio da decomposição térmica do nitrato de cobre hidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O), observado a 116-152°C, é devido ao derretimento do hidrato ou à sua dissolução na água de cristalização. O último pico observado na região de 267-307°C é atribuído à decomposição térmica para CuO do nitrato básico dos tipos Cu(NO₃)₂·2Cu(OH)₂ ou Cu(NO₃)₂·3Cu(OH)₂. Assim, o pico de Cu(OH)₂ encontrado em todos os espectros do TP800Cu – fresco (Figura 5.39), após a adsorção (TP800CuAds) e

após a reação (TP800CuRea) – deve ser remanescente do nitrato básico, que decompõe o nitrato e ficando parte do hidróxido.

Através dos dados apresentados na Tabela 5.19, após a adsorção e a reação com NO, ocorre um ligeiro incremento no teor de Cu na forma de CuO.

Através dos resultados, verifica-se que não houve a formação de complexos cobre-nitrogênio, indicando que a reação (24) da revisão bibliográfica – que mostra a quimissorção dissociativa de NO sobre o metal catalisador – não deve estar ocorrendo. Esse resultado está de acordo com os resultados de Illán-Gómez *et al.* (1995d), que também não verificaram a ocorrência da quimissorção dissociativa do NO em um carvão impregnado com cobre, o que eles atribuíram ao fato do cobre ser um metal diamagnético. O NO pode estar sendo quimissorvido sobre o cobre, tanto na forma de CuO como na forma de Cu(OH)₂, sem se dissociar, transferindo o NO quimissorvido para o carbono, formando complexos nitrogenados C(N), como foi verificado através dos resultados das Tabelas 5.15 e 5.18. Os complexos C(N) são responsáveis pela liberação de nitrogênio gasoso. Esse mecanismo poderia ser descrito pelas seguintes reações:



onde Cu* pode ser tanto CuO como Cu(OH)₂. A liberação dos complexos C(O) e C(N) na forma de CO₂ e N₂ devem ocorrer através das mesmas reações que ocorrem na reação NO-C não catalisada (reações 20c, 22 e 23).

6 Conclusões

Os processos de pirólise e de ativação transformam a turfa de um material com caráter ácido e com alto teor de oxigênio em um material de caráter básico e com maior teor de carbono. O teor de cinzas também aumenta com o processamento da turfa. Além disso, esses processos aumentam a área superficial BET e o volume de microporos (W_0) da turfa bruta.

Para a adsorção de NO, as isotermas obtidas foram ajustadas pelo modelo linear. O coque TP800Cu apresentou maior capacidade de adsorção de NO. A adsorção é do tipo física, com calores de adsorção menores que $4,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. O modelo matemático proposto se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais dos coques TP700, TP800 e TP800Cu, enquanto para o coque TP600 ocorreram os maiores desvios.

A reatividade dos materiais para reação de redução de NO seguiu essa ordem: TP600>TP700>TA10>TP800>TA20=TA32>Norit. As cinzas dos materiais carbonosos preparados de turfa possuem ferro e potássio, que são catalisadores para reação NO-C. Entretanto, o efeito catalítico das cinzas não varia com os teores encontrados nesses materiais, ou seja, entre 24% e 40%. Os materiais com maior teor de nitrogênio apresentaram a maior reatividade. A energia de ativação variou entre $6,31 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $7,62 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, valores próximos dos encontrados na literatura.

Ocorre um acúmulo de oxigênio durante a reação NO-C, o que mostra a formação de complexos oxigenados, os quais devem ser do tipo C-O- e C=O. Quanto ao nitrogênio, inicialmente verifica-se um acúmulo, comprovando a formação de complexos nitrogenados, mas após ocorre uma perda de nitrogênio maior que o acúmulo inicial, consumindo nitrogênio da composição original do material carbonoso. Assim, o mecanismo da reação NO-C engloba a quimissorção dissociativa de NO, a liberação de nitrogênio através da reação

de NO com complexos nitrogenados e a formação de CO₂ a partir dos complexos oxigenados.

O efeito catalítico do cobre e níquel é observado a partir de 350°C, sendo que o cobre apresentou maior atividade para redução de NO. A energia de ativação para o TP800Cu foi de 13,11 kcal·mol⁻¹, enquanto para o TP800Ni foi de 8,91 kcal·mol⁻¹, valores superiores aos dos materiais carbonosos sem catalisadores, indicando que níquel e cobre devem ter sido depositados sobre sítios catalíticos de potássio e ferro, que são catalisadores mais efetivos em baixas temperaturas.

Durante a reação NO-C catalisada pelo cobre ocorre um acúmulo de nitrogênio e oxigênio na superfície do TP800Cu. Entretanto, o espectro XPS Cu 2p não mostra nitrogênio ligado ao cobre, o que indica que NO deve se quimissorver não-dissociativamente com o cobre, sendo transferido para o carbono, onde é dissociado, formando complexos oxigenados e nitrogenados, os quais são responsáveis pela formação de N₂ e CO₂.

7 Sugestões

O óxido nítrico normalmente é encontrado nos gases de exaustão em concentrações mais baixas que a utilizada nesse trabalho. Além disso, os gases de exaustão normalmente contem O_2 , H_2O e CO_2 . Assim, a realização de experimentos de redução de óxido nítrico com os materiais carbonosos obtidos de turfa, em concentrações mais baixas de NO e na presença de O_2 , H_2O e CO_2 , é de grande importância para verificar a aplicabilidade prática dessa reação e desses materiais na remoção de NO_x dos gases de exaustão.

Realizar um estudo do ciclo de vida da produção de materiais carbonosos de turfa, usados para a remoção de poluentes atmosféricos, em especial dos óxidos de nitrogênio – NO_x . Esse estudo deverá abranger os custos financeiros e ambientais, desde a extração até o destino final do material carbonoso. Para comparação, esse estudo deveria ser realizado para materiais carbonosos produzidos a partir de outros precursores, como, por exemplo, madeira ou carvão mineral.

Realizar a dessorção a temperatura programada (TPD) dos coques e carvões ativados após a reação com NO, e comparar esses resultados com as análises de XPS realizadas, para obter maiores informações sobre o mecanismo da reação.

O CO_2 liberado na reação NO-C, juntamente com metano e óxido nitroso, são responsáveis pelo efeito estufa, sendo que o protocolo de Quioto foi proposto para regular as emissões desses gases. Desse modo, é interessante sugerir a preparação de materiais carbonosos a partir de materiais renováveis, como madeira e resíduos agrícolas, e verificar a viabilidade técnica e econômica desses materiais para o uso na redução de NO. Materiais renováveis eliminariam em grande parte o problema do CO_2 liberado durante a reação NO-C, pois CO_2 é usado pelas árvores (madeira) e plantações agrícolas (resíduos agrícolas) durante o crescimento.

8 Referências Bibliográficas

- AARNA, I., SUUBERG, E. M. **A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction.** *Fuel*, 76, 6, 475-491 (1997).
- AEA – Agência Europeia do Ambiente. **Energia e ambiente na União Européia, Resumo.** Luxemburgo: Serviço das Publicações Oficiais das Comunidades Europeias (2001).
- ANDERSON, H. R. Health Effects of Air Pollution Episodes. In: HOLGATE, S. T., SAMET, J. M., KOREN, H. S., MAYNARD, R. L. **Air Pollution and Health.** London: Academic Press (1999).
- BALTASAR, J., CARVALHO, M. G., COELHO, P., COSTA, M. **Flue gas recirculation in a gas-fired laboratory furnace: measurements and modelling.** *Fuel*, 76, 10, 919-929 (1997).
- BARRET, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. P. **The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms.** *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373-380 (1951).
- BEÉR, J. M. **Combustion technology developments in power generation in response to environmental challenges.** *Prog. Energy Combust. Sci.*, 26, 301-327 (2000).
- BINIÁK, S., SZYMÁNSKI, G., SIEDLEWSKI, J., SWIATKOWSKI, A. **The characterization of Activated Carbons with Oxygen and Nitrogen Surface Groups.** *Carbon*, 35, 12, 1799-1810 (1997).
- BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena.** New York, USA: John Wiley & Sons, Inc. (1960)
- BOEHM, H. P. **Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment.** *Carbon*, 40, 145-149 (2002).
- BOEHM, H. P. **Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons.** *Carbon*, 32, 5, 759-769 (1994).
- BUENO-LÓPEZ, A., CABALLERO, J. A., GARCÍA-GARCÍA, A. **Analysis of the Reaction Conditions in the NO_x Reduction Process by Carbon with a View to Achieve High NO_x Conversions. Residence Time Considerations.** *Energy & Fuels*, 16, 1425-1428 (2002a).

- BUENO-LÓPEZ, A., GARCÍA-GARCÍA, A., SALINA-MARTINEZ DE LECEA, C., McRAE, C., SNAPE, C. E. **Low-Cost Potassium-Containing Char Briquettes for NO_x Reduction.** *Energy & Fuels*, 16, 997-1003 (2002b).
- BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Secretaria de Tecnologia. **Fontes alternativas de energia; tecnologia e projeto.** Brasília (1983).
- BROWN, M. A., LEVINE, M. D., ROMM, J. P., ROSENFELD, A. H., KOOMEY, J. G. **Engineering-economic Studies of Energy Technologies to Reduce Greenhouse Gas Emissions: Opportunities and Challenges.** *Annu. Rev. Energy Environ.*, 23, 287-385 (1998).
- CHAGGER, H. K., KENDALL, A., McDONALD, A., POURKASHANIAN, M., WILLIAMS, A. **Formation of dioxins and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion.** *Appl. Energy*, 60, 101-114 (1998).
- CHAMBRION, P., KYOTANI, T., TOMITA, A. **Role of N-Containing Surface Species on NO Reduction by Carbon.** *Energy & Fuels*, 12, 416-421 (1998).
- CHAMBRION, P., ORIKASA, H., SUZUKI, T., KYOTANI, T., TOMITA, A. **A study of the C-NO reaction by using isotopically labelled C and NO.** *Fuel*, 76, 6, 493-498 (1997a).
- CHAMBRION, P., SUZUKI, T., ZHANG, Z.-G., KYOTANI, T., TOMITA, A. **XPS of Nitrogen-Containing Groups Formed during the C-NO Reaction.** *Energy & Fuels*, 11, 681-685 (1997b).
- CHEN, S. G., YANG, R. T., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J. A. **A New Surface Oxygen Complex on Carbon: Toward a Unified Mechanism for Carbon Gasification Reactions.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2835-2840 (1993).
- CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise.** São Paulo: Ed. Moderna (1981).
- CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes.** Florianópolis (2003). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina (2003).
- CLAUDINO, A., SOARES, J. L., MOREIRA, R. F. P. M., JOSÉ, H. J. **Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for NO adsorption on activated carbons at low temperatures.** *Carbon*, 42, 8-9, 1483-1490 (2004).

- DARMSTADT, H., ROY, C., KALIAGUINE, S., CHOI, S. J., RYOO, R. **Surface chemistry of ordered mesoporous carbons.** *Carbon*, 40, 2673-2683 (2002).
- DAVIS, M. L., CORNWELL, D. A. **Introduction to Environmental Engineering.** 3rd ed. McGraw-Hill (1998).
- DERWENT, R. G. Sources, Distributions, and Fates of VOCs in the Atmosphere. In: HESTER, R. E., HARRISON, R. M. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere.** Cambridge: The Royal Society of Chemistry (1995).
- DO, D. D., NGUYEN, C., DO, H. D. **Characterization of micro-mesoporous media.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 187-188, 51-71 (2001).
- DOMINGO-GARCÍA, M., LÓPEZ GARZÓN, F. J., PÉREZ-MENDONZA, M. J. **On the Characterization of Chemical Surface Groups of Carbon Materials.** *J. Coll. Interf. Sci.*, 248, 116-122 (2002).
- FIGUEIREDO, J. L., PEREIRA, M. F. R., FREITAS, M. M. A., ÓRFÃO, J. J. M. **Modification of the surface chemistry of activated carbons.** *Carbon*, 37, 1379-1389 (1999).
- FLANAGAN, W. P., APEL, W. A., BARNES, J. M., LEE, B. D. **Development of gas phase bioreactors for the removal of nitrogen oxides from synthetic flue gas streams.** *Fuel*, 81, 1953-61 (2002).
- FOLETTI, E. L. **Estudo da Decomposição Direta do Monóxido de Nitrogênio sobre Zeólitas ZSM-5 Modificadas.** Florianópolis (1998). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina (1998).
- FOUST, A. S., WENZEL, L. A., CLUMP, C. W., MAUS, L., ANDERSEN, L. B. **Princípio das Operações Unitárias.** Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Ed. Ltda. (1982).
- FOUNTZOULA, Ch., SPANOS, N., MATRALIS, H. K., KORDULIS, Ch. **Molybdenum-titanium oxide catalysts: the influence of the preparation conditions on their activity for the selective catalytic reduction of NO by NH₃.** *Appl. Catal. B*, 35, 295-304 (2002).
- FREITAS, J. C. C., CUNHA, A. G., EMMERICH, F. G. **Physical and chemical properties of a Brazilian peat char.** *Fuel*, 76, 3, 229-232 (1997).
- FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B. **Chemical Reactor Analysis and Design.** 2nd ed. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc (1990).

- FUCHSMAN, C. H. **Peat, industrial chemistry and technology**. New York: Academic Press, Inc (1980).
- GARCÍA-GARCÍA, A., CHINCHÓN-YEPES, S., LINARES-SOLANO, A., SALINA-MARTÍNEZ DE LECEA, C. **NO Reduction by Potassium-Containing Coal Briquettes. Effect of Mineral Matter Content and Coal Rank**. *Energy & Fuels*, 11, 292-298 (1997).
- GARCÍA, P., COLOMA, F., SALINAS MARTÍNEZ DE LECEA, C., MONDRAGÓN, F. **Nitrogen complexes formation during NO-C reaction at low temperature in presence of O₂ and H₂O**. *Fuel Proc. Technology*, 77-78, 255-259 (2002).
- GARCÍA, P., ESPINAL, J. F., SALINAS MARTÍNEZ DE LECEA, C., MONDRAGÓN, F. **Experimental characterization and molecular simulation of nitrogen complexes formed upon NO-char reaction at 270°C in the presence of H₂O and O₂**. *Carbon*, 42, 1507-1515 (2004).
- GARCÍA, P., MONDRAGÓN, F. Reducción de Óxidos de Nitrógeno por Materiales Carbonosos. In: RODRÍGUEZ REINOSO, F. **Adsorbentes en la Solución de Algunos Problemas Ambientales**. Madrid, España: Ediciones CYTED (2004).
- GIL, A. **Analysis of the Micropore Structure of Various Microporous Materials from Nitrogen Adsorption at 77 K**. *Adsorption*, 4, 197-206 (1998).
- GRAEDEL, T. E., CRUTZEN, P. J. **Atmosphere, climate and change**. New York: Scientific American Library (1995).
- GRZYBEK, T., ROGÓZ, M., PAPP, H. **The interaction of NO with active carbons promoted with transition metal oxides/hydroxides**. *Catalysis Today*, 90, 61-68 (2004).
- HARMSSEN, J. M. A., HOEBINK, J. H. B. J., SCHOUTEN, J. C. **Acetylene and carbon monoxide oxidation over a Pt/Rh/CeO₂/γ-Al₂O₃ automotive exhaust gas catalyst: kinetic modelling of transient experiments**. *Chem. Eng. Sci.*, 56, 2019-2035 (2001).
- HILL, S. C. , SMOOT, L. D. **Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems**. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 26, 4-6, 417-458 (2000).
- HOCKING, M. B. **Handbook of Chemical Technology and Pollution Control**. 2nd ed. San Diego, CA: Academic Press (1998).

- HOLDREN, J. P., SMITH, K. R. Energy, the Environment, and Health. In: UNDP – United Nations Development Programme. **World Energy Assessment: Energy and the Challenge of Sustainability**. New York, USA (2000).
- HOLMAN, C. Sources of Air Pollution. In: HOLGATE, S. T., SAMET, J. M., KOREN, H. S., MAYNARD, R. L. **Air Pollution and Health**. London: Academic Press (1999).
- HU, Z., SRINIVASAN, M. P., NI, Y. **Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons**. *Carbon*, 39, 877-886 (2001).
- HUANG, M.-C., TENG, H. **Nitrogen-containing carbons from phenol-formaldehyde resins and their catalytic activity in NO reduction with NH₃**. *Carbon*, 41, 951-957 (2003).
- ILLÁN-GÓMEZ, M. J., BRANDÁN, S., SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C, LINARES-SOLANO, A. **Improvements in NO_x reduction by carbon using bimetallic catalysts**. *Fuel*, 80, 2001-5 (2001).
- ILLÁN-GÓMEZ, M. J., LINARES-SOLANO, A., RADOVIC, L. R., SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C. **NO Reduction by Activated Carbons. 2. Catalytic Effect of Potassium**. *Energy & Fuels*, 9, 97-103 (1995a).
- ILLÁN-GÓMEZ, M. J., LINARES-SOLANO, A., RADOVIC, L. R., SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C. **NO Reduction by Activated Carbons. 4. Catalysis by Calcium**. *Energy & Fuels*, 9, 112-118 (1995b).
- ILLÁN-GÓMEZ, M. J., LINARES-SOLANO, A., RADOVIC, L. R., SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C. **NO Reduction by Activated Carbons. 5. Catalytic Effect of Iron**. *Energy & Fuels*, 9, 540-548 (1995c).
- ILLÁN-GÓMEZ, M. J., LINARES-SOLANO, A., RADOVIC, L. R., SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C. **NO Reduction by Activated Carbons. 7. Some Mechanistic Aspects of Uncatalyzed and Catalyzed Reaction**. *Energy & Fuels*, 10, 158-168 (1996).
- ILLÁN-GÓMEZ, M. J., LINARES-SOLANO, A., SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C. **NO Reduction by Activated Carbons. 1. The Role of Carbon Porosity and Surface Area**. *Energy & Fuels*, 7, 146-157 (1993).
- ILLÁN-GÓMEZ, M. J., LINARES-SOLANO, A., SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C. **NO Reduction by Activated Carbons. 6. Catalysis by Transition Metals**. *Energy & Fuels*, 9, 976-983 (1995d).

- ILLÁN-GÓMEZ, M. J., RAIMUNDO-PIÑERO, E., GARCÍA-GARCÍA, A., LINARES-SOLANO, A., SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C. **Catalytic NO_x reduction by carbon supporting metals.** *Appl. Catal. B*, 20, 267-275 (1999).
- IMCG/IPS (International Mire Conservation Group / International Peat Society). **The wise use of peatlands** (2002).
- JANSSEN, F. J. J. G. Emission Control from Stationary Sources. In: JANSSEN, F. J. J. G., VAN SANTEM, R. A. **Environmental Catalysis.** London: Imperial College Press (1999).
- JONES, J. M., PATTERSON, P. M., POURKASHANIAN, M., WILLIAMS, A. **Approaches to modelling heterogeneous char NO formation/destruction during pulverised coal combustion.** *Carbon*, 37, 1545-1552 (1999).
- JOSÉ, H. J. **Zür Reaktivität von Koksen aus Santa Catarina - Steinkohle, Brasilien, bei der Vergassung mit Wasserdampf und Kohlendioxide** (1989). Tese (doutorado) – RWTH, Aachen.
- KANEKO, K. **Determination of pore size and pore size distribution 1. Adsorbents and catalysts.** *J. Membrane Sci.*, 96, 59-89 (1994).
- KANG, M., LEE, C.-H. **Methylene Chloride Oxidation on Oxidative Carbon-supported Chromium Oxide Catalyst.** *Applied Catalysis A: General*, 266, 163-172 (2004).
- KEATING, E. L. **Applied Combustion.** New York: Marcel Dekker, Inc. (1993).
- KLEIN, J. J. **Comunicação Pessoal** (2004).
- KOEPSSEL, J.; STRASSMANN, D. S.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. **Estudo cinético da redução do monóxido de nitrogênio sobre coque.** In: XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2002, Natal. COBEQ 2002 – Anais, v. 01 (2002).
- LAHAYE, J. **The chemistry of carbon surfaces.** *Fuel*, 77, 6, 543-547 (1998)
- LAMBERT, D. MCGOWAN, T. F. **NO_x Control Techniques for the CPI.** *Chemical Engineering*, 103, 6, 98-101 (1996).
- LAW, K. **Theoretical studies of carbon monoxide distributions, budgets and trends.** *Chemosphere: Global Change Science*, 1, 19-31 (1999).

- LÁZARO, M. J., SUELVE, I., MOLINER, R., VASSILEV, S. V., BRAEKMAN-DANHEUX, C. **Low cost catalytic sorbents for NO_x reduction. 2. Tests with no reduction reagents.** *Fuel*, 82, 771-782 (2003).
- LÁSZLÓ, K., JOSEPOVITS, K., TOMBÁCZ, E. **Analysis of Active Sites on Synthetic Carbon Surfaces by Various Methods.** *Analytical Sciences* 2001, vol. 17 (2001).
- LEE, W. H., REUCROFT, P. J. **Vapor adsorption on coal- and wood-based chemically activated carbons (I) Surface oxidation states and adsorption of H₂O.** *Carbon*, 37, 7-14 (1999).
- LE PAGE, J. -F., COSYNS, J., COURTY, P. *et al.* **Applied heterogeneous catalysis – design, manufacture, use of solid catalysts.** Paris: Éditions Technip (1987).
- LI, Y. H., LU, G. Q., RUDOLPH, V. **The kinetics of NO and N₂O reduction over coal chars in fluidized-bed combustion.** *Chem. Eng. Science*, 53, 1, 1-26 (1998).
- LI, Y. H., RADOVIC, L. R., LU, G. Q., RUDOLPH, V. **A new kinetic model for the NO-carbon reaction.** *Chem. Eng. Science*, 54, 4125-4136 (1999).
- LI, Z., YANG, R. T. **Concentration Profile for Linear Driving Force Model for Diffusion in a Particle.** *AIChE Journal*, 45, 1, 196-200 (1999).
- LORA, E. E. S. **Prevenção e Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte.** Brasília, DF: ANEEL (2000).
- LOZANO-CASTELLÓ, D., CAZORLA-AMORÓS, D., LINARES-SOLANO, A. **Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons.** *Carbon*, 42, 1233-1242 (2004).
- L'VOV, B. V., NOVICHIKHIN, A. V. **Mechanism of thermal decomposition of hydrates copper nitrate in vacuo.** *Spectrochimica Acta Part B*, 50, 1459-1468 (1995).
- MAHAJAN, O. P., WALKER JR., P. L. Porosity of Coals and Coal Products. In: KARR JR., C. **Analytical Methods for Coal and Coal Products.** Volume I. New York: Academic Press (1978).
- MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry.** 6th ed. Boca Raton: CRC Press (1994).
- MARQUEZ-ALVAREZ, C., RODRIGUEZ-RAMOS, I., GUERRERO-RUIZ, A. **Removal of NO over carbon-supported copper catalysts. I.**

- Reactivity of NO with Graphite and Activated Carbon.** *Carbon*, 34, 3, 339-346 (1996).
- MARSH, H. **Adsorption Methods to Study Microporosity in Coals and Carbons – A Critique.** *Carbon*, 25, 1, 49-58 (1987).
- MARSH, H. **Introduction to carbon science.** New York: Butterworths (1994).
- MATZNER, S., BOEHM, H. P. **Influence of nitrogen doping on the adsorption and reduction of nitric oxide by activated carbons.** *Carbon*, 36, 11, 1697-1709 (1998).
- MILLER, J. A., BOWMAN, C. T. **Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion.** *Prog. Energy Combust. Sci.*, 15, 4, 287-338 (1989).
- MONTES-MORÁN, M. A., DUÁREZ, D., MENÉNDEZ, J. A., FUENTE, E. **On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview.** *Carbon*, 42, 1219-1225 (2004).
- MOREIRA, R. F. P. M. **Estudos sobre a Formação de Sulfeto de Carbono e Redução de Dióxido de Enxofre em Matrizes Carbonáceas.** Florianópolis (1994). Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina (1994).
- MORENO CASTILLA, C. Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las Aguas Mediante Adsorción em Materiales de Carbón. In: Rodriguez Reinoso, F. **Adsorbentes en la Solución de algunos Problemas Ambientales.** Madrid, España: Ediciones Cyted (2004).
- MORENO-CASTILLA, C., CARRASCO-MARÍN, F., PAREJO-PÉREZ, C., LÓPEZ RAMÓN, M. V. **Dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by oxidized activated carbon with varying surface acidic character.** *Carbon*, v. 39, p. 869-875 (2001).
- MOROZ, W. Air Pollution. In: HENRY, J. G., HEINKE, G. W. **Environmental Science and Engineering.** 2nd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall (1996).
- MOROZOV, I. V., ZNAMENKOV, K. O., KORENEV, Yu. M., SHLYAKHTIN, O. A. **Thermal decomposition of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ at reduced pressures.** *Thermochimica Acta*, 403, 173-179 (2003).
- MUZIO, L. J., QUARTUCY, G. C. **Implementing NO_x Control: Research to Application.** *Prog. Energy Combust. Sci.*, 23, 233-266 (1997).

- NAKAJIMA, F., HAMADA, I. **The state-of-the-art technology of NO_x control.** *Catal. Today*, 29, 109-115 (1996).
- NEATHERY, J. K., RUBEL, A. M., STENCEL, J. M. **Uptake of NO_x by Activated Carbons: Bench-Scale and Pilot-Plant Testing.** *Carbon*, 35, 9, 1321-1327 (1997).
- NIST XPS Database. http://srdata.nist.gov/xps/Bind_E.asp. Acesso em 08/07/2004.
- PASSANT, N. R. Source Inventories and Control Strategies for VOCs. In: HESTER, R. E., HARRISON, R. M. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere.** Cambridge: The Royal Society of Chemistry (1995).
- PELS, J. R., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J. A., ZHU, Q., THOMAS, K. M. **Evolution of Nitrogen Functionalities in Carbonaceous Materials during Pyrolysis.** *Carbon*, 33, 11, 1641-1653 (1995).
- PERRY, D. L., GRINT, A. **Application of XPS to coal characterization.** *Fuel*, 83, 62 (1983).
- PETERSEN, G., VIVIANI, D., MAGRINI-BAIR, K., KELLEY, S., MOENS, L., SHEPHERD, P., DUBOIS, D. **Nongovernmental valorization of carbon dioxide.** *Science of the Total Environment*, 338, 159-182 (2005).
- PFIFER, G. **Options for Effectively Reducing NO_x Emissions in Power Boilers.** *Pulp & Paper*, 74, 8, 50-54 (2000)
- PIRES, M. J. R. Emissões oriundas da combustão do carvão. In: **Meio Ambiente e Carvão.** Porto Alegre: FINEP / CAPES / PADCT / GTM / PUCRS / UFSC / FEPAM (2002).
- RAJASRE, R., HOEBINK, J. H. B. J., SCHOUTEN, J. C. **Transient kinetics of carbon monoxide oxidation by oxygen over supported palladium/ceria/zirconia three-way catalysts in the absence and presence of water and carbon dioxide.** *J. Catal.*, 223, 1, 36-43 (2004)
- RANGEL, L. P. **Influência da Composição do Gás Liquefeito de Petróleo sobre as Emissões Gasosas de um Queimador de Fonte Fixa.** Florianópolis (1999). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina (1999).
- RANGEL, L. P. DITZ, D. R., MOREIRA, R. F. P. M., JOSÉ, H. J. **Influence of LPG composition on NO_x emissions in ceramic gas-fired burners.** *Latin American Applied Research*, 31, 5, 501-6 (2001).

- RAUB, J. A., BENIGNUS, V. A. **Carbon monoxide and the nervous system.** *Neuroscience and Biobehavioral Reviews*, 26, 925-940 (2002).
- RIBEIRO, H., CARDOSO, M. R. A. **Air pollution and children's health in São Paulo (1986-1998).** *Social Science & Medicine*, 57, 2013-2022 (2003)
- RODRIGUES, A. E., DIAS, M. M. Processos de Adsorção em Leito Fixo: Fundamentos. In: Rodriguez Reinoso, F. **Adsorbentes en la Solución de algunos Problemas Ambientales.** Madrid, España: Ediciones Cyted (2004).
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **The Role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis.** *Carbon*, 36, 3, 159-175 (1998).
- ROY, C., CHORNET, E., FUCHSMAN, C. H. **The Pyrolysis of Peat – A Comprehensive Review of the Literature.** *J. Analytical Appl. Pyrol.*, 5, 261-332 (1983).
- RUSHTON, L., CAMERON, K. Selected Organic Chemicals. In: HOLGATE, S., T. SAMET, J. M., KOREN, H., S., MAYNARD, R., L. **Air Pollution and Health.** London: Academic Press (1999).
- RUTHVEN, D. M. **Encyclopedia of Separation Technology.** USA: John Wiley & Sons, Inc., 1997
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** New York, USA: John Wiley & Sons, Inc, 1984.
- SCHARFF, P. **New Carbon Materials for Research and Technology.** *Carbon*, 36, 5-6, 481-486 (1998).
- SHIBAGAKI, K., MOTOJIMA, S. **Surface properties of carbon micro-coils oxidized by a low concentration of oxygen gas.** *Carbon*, 38, 2087-2093 (2000).
- SCOTT KASSEL, Wm., DRAGO, R. S. **The multiple equilibrium model for characterizing porous materials.** *Microporous Materials*, 12, 189-195 (1997).
- SEGERS, A. **Data assimilation in atmospheric chemistry models using Kalman filtering.** Technical University of Delft, Delft, The Netherlands (2002).
- SEINFELD, J. H., PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change.** USA: John Wiley & Sons, Inc. (1998).

- SING, K. **The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 187-188, 3-9 (2001).
- SOARES, A. G. **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina.** Campinas (2001). Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas (2001).
- SOARES, J. L. **Desenvolvimento de Novos Adsorventes e Processos Híbridos em Reforma Catalítica por Vapor de Água.** Florianópolis (2003). Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina (2003).
- SPEDDING, P. J. **Peat.** *Fuel*, 67, 883-900 (1988).
- SÜFFERT, T. **Turfa de Águas Claras, Estado do Rio Grande do Sul.** Porto Alegre: CPRM (1998).
- SUZUKI, T., KYOTANI, T., TOMITA, A. **Study on the Carbon-Nitric Oxide Reaction in the Presence of Oxygen.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2840-2845 (1994).
- SZYMÁŃSKI, G. S., GRZYBEK, T., PAPP, H. **Influence of nitrogen surface functionalities on the catalytic activity of activated carbon in low temperatures SCR of NO_x with NH₃.** *Catalysis Today*, 90, 51-59 (2004).
- TENG, H. , HUANG, T.-S. **Control of NO_x emissions through combustion modifications for reheating furnaces in steel plants.** *Fuel*, 75, 2, 149-156 (1996).
- TENG, H., SUUBERG, E. M. **Chemisorption of Nitric Oxide on Char. 1. Reversible Nitric Oxide Sorption.** *J. Phys. Chem.*, 97, 478-483 (1993).
- TENG, H., SUUBERG, E. M., CALO, J. M. **Studies on the Reduction of Nitric Oxide by Carbon: The NO-Carbon Gasification Reaction.** *Energy & Fuels*, 6, 398-406 (1992).
- TOLES, C. A., MARSHAL, W. E., JOHNS, M. M. **Surface functional groups on acid-activated nutshell carbon.** *Carbon*, 37, 1207-1214 (1999).
- TRESMONDI, A. C. C. L. **Qualidade do Ar na Área de Influência do Pólo Industrial de Paulínia-SP: 2000-2002.** Campinas (2003). Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, (2003).

- USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. **Nitrogen: Multiple and Regional Impacts**. Washington, DC: EPA Clean Air Markets Division (2002).
- WALLAERT, B., FAHY, O., TSICOPOULOS, A., GOSSET, Ph., TONNEL, A. B. **Experimental systems for mechanistic studies of toxicant induced lung inflammation**. *Toxicology Letters*, 112-113, 157-163 (2000).
- WARNATZ, J., MAAS, U., DIBBLE, R. W. **Combustion – Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation**. 2nd edition. Berlin: Springer-Verlag (1999).
- WIGMANS, T. **Industrial Aspects of Production and Use of Activated Carbons**. *Carbon*, 27, 1, 13-22 (1989).
- XIA, B., PHILIPS, J., CHEN, C.-K., RADOVIC, L. R., SILVA, I. F., MENÉNDEZ, J. A. **Impact of Pretreatments on the Selectivity of Carbon for NO_x Adsorption/Reduction**. *Energy & Fuels*, 13, 903-906 (1999).
- YANG, C.-M., KANEKO, K. **Nitrogen-doped activated carbon fiber as an applicant for NO adsorbent**. *J. Coll. Int. Sci.*, 235, 236-240 (2002).
- YANG, J., MESTL, G., HEREIN, D., SCHLÖGL, R., FIND, J. **Reaction of NO with carbonaceous materials 1. Reaction and adsorption of NO on ashless carbon black**. *Carbon*, 38, 715-727 (2000a).
- YANG, J., SANCHEZ-CORTEZON, E., PFÄNDER, N., WILD, U., MESTL, G., FIND, J., SCHLÖGL, R. **Reaction of NO with carbonaceous materials: III. Influence of the structure of the materials**. *Carbon*, 38, 2029-2039 (2000b).
- ZENTER, U. **Reduktion von Stickstoffmonoxid durch Katalytisch Aktivierte Braunkohlenkokse**. Aachen (1979). Dissertação, RWTH Aachen (1979).
- ZEVENHOVEN, R., HUPA, M. **The reactivity of chars from coal, peat and wood towards NO, with and without CO**. *Fuel*, 77, 11, 1169-1176 (1998).
- ZHAO, Z. LI, W., LI, B. **Catalytic reduction of NO by coal chars loaded with Ca and Fe in various atmospheres**. *Fuel*, 81, 1559-1564 (2002).
- ZHU, Z. H., WANG, S., LU, G. Q., ZHANG, D. -K. **The role of carbon surface chemistry in N₂O conversion to N₂ over Ni catalyst supported on activated carbon**. *Catalysis Today*, 53, 669-681 (1999a).

- ZHU, Z., LIU, Z., LIU, S., NIU, H. **Adsorption and reduction of NO over activated coke at low temperatures.** *Fuel*, 79, 651-658 (2000).
- ZHU, Z., LU, G. Q., ZHUANG, Y., SHEN, D. **A Comparative Study of N₂O Conversion to N₂ over Co/AC and Cu/AC Catalysts.** *Energy & Fuels*, 13, 4, 763 – 772 (1999b).
- ZIELKE, U., HÜTTINGER, K. J., HOFFMAN, W. P. **Surface-oxidized Carbon Fibers: I. Surface Structure and Chemistry.** *Carbon*, 34, 8, 983-998 (1996).