

MONÓXIDO DE CARBONO

mais do que somente um **gas** letal!

John Evans

Tradução e adaptação*: Romeu C. Rocha-Filho

A seção “Atualidades em química” procura apresentar assuntos que mostrem como a química é uma ciência viva. A maioria das pessoas sabe que o monóxido de carbono é um gás tóxico, perigoso, emitido por coisas como o escapamento de carros e chama a gás mal reguladas. Entretanto, o monóxido de carbono também pode ser uma matéria-prima básica útil para a indústria química, ajudando na produção de importantes compostos orgânicos. Neste artigo, são descritos alguns desses processos e se mostra como o uso de catalisadores é vital para esses métodos de produção.

► monóxido de carbono, catalisadores, indústria química ◀

Não é incomum lermos nos jornais ou ouvirmos na TV sobre mortes acidentais causadas por envenenamento por monóxido de carbono. Essas podem ser causadas por uma variedade de circunstâncias, incluindo motores de carro em funcionamento em ambientes fechados ou a queima de gás natural em aquecedores ineficientes. A causa da produção de monóxido de carbono é a quantidade limitada de oxigênio disponível para a combustão do combustível que contém carbono. Em vez da produção de dióxido de carbono, CO₂, existe oxigênio suficiente somente para a geração de moléculas de monóxido de carbono, CO — um processo conhecido como combustão incompleta.

Se inalado, o monóxido de carbono chega aos pulmões e pode se combinar com as moléculas de hemoglobina nas células vermelhas do sangue. O papel usual desempenhado pela hemoglobina é o de se combinar com o oxigênio e transportá-lo pelo corpo, mas o monóxido de carbono se combina com a hemoglobina cerca de 300 vezes mais facilmente que o oxigênio. Isso impede as células vermelhas do sangue de transportar oxigênio pelo

corpo e, conseqüentemente, impede a respiração nos tecidos. Quando a maior parte da hemoglobina existente é bloqueada pelo monóxido de carbono, o resultado pode ser a morte. Entretanto, níveis mais baixos de CO ligado à hemoglobina causarão palpitações cardíacas, que podem ter sérios efeitos sobre pessoas com problemas cardíacos.

Os perigos do monóxido de carbono têm levado ao uso crescente, em casas de países de clima frio (muito fechadas durante o inverno), de detectores de CO — especialmente úteis porque o CO é um gás incolor e inodoro. Além disso, em todo o mundo tem sido criada legislação para restringir as emissões de monóxido de carbono por veículos automotores. No Brasil, já há alguns anos os carros novos têm que sair de fábrica com conversores catalíticos (comumente chamados simplesmente de catalisadores). De acordo com a Resolução nº 18 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, de 6 de maio de 1986, desde 1º de janeiro de 1997 a emissão de monóxido de carbono por veículos automotores leves não deve exceder a 2,0 gramas por quilômetro. O novo Código Nacional de Trânsito, que

entrou em vigor em 1998, estabelece inclusive que os veículos deverão passar por inspeção periódica de emissão de poluentes.

A maioria das pessoas, quando pensa em monóxido de carbono, geralmente lembra dos perigos, mas o CO é uma importante matéria-prima básica da indústria química.

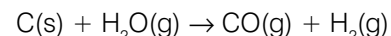
Por que usar monóxido de carbono?

O monóxido de carbono é usado pela indústria química por duas razões:

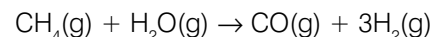
- Pode ser obtido a partir de reservas carbonadas (que contêm carbono) básicas, tais como carvão ou gás natural.
- Constitui-se em uma estrutura básica a partir da qual moléculas orgânicas mais complexas podem ser formadas.

Para muitas reações, o monóxido de carbono é usado em combinação com o hidrogênio — a mistura é denominada *gás de síntese* e pode ser obtida de duas maneiras:

- A partir da reação de carvão com vapor d'água:



- Usando um processo chamado de *reforma a vapor* de gás natural (metano), que também pode produzir uma mistura desses dois reagentes:



Desde que haja um suprimento de combustíveis fósseis disponível, é viável basear parte da indústria petroquímica no CO. Sem carvão ou gás natural não seria possível produzir CO de nenhuma dessas maneiras. Outra opção poderia ser reduzir o dióxido de carbono, mas embora haja grandes quantidades de dióxido de carbono no ciclo do carbono da Terra, ele é um gás

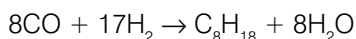
muito estável, e seria necessário um agente redutor forte (e possivelmente caro) para se obter CO a partir de CO₂ (H₂, C ou elétrons são as opções mais úteis como agentes redutores).

Eficiência atômica das reações

Ao decidir entre reações e usos potenciais do monóxido de carbono, os químicos levam em conta a *eficiência atômica* de cada processo, a porcentagem de cada tipo de átomo (elemento) dos reagentes que é incluído no produto. Se a eficiência atômica da reação fosse 100% para cada tipo de átomo, haveria somente um produto principal e nenhum produto secundário (sem valor). Esse princípio pode ser ilustrado ao se considerar duas reações possíveis entre monóxido de carbono e hidrogênio.

O primeiro exemplo é a chamada *reação de Fischer-Tropsch*, que foi usada para a fabricação de combustível na Alemanha durante a Segunda Guerra Mundial e também na África do Sul. Ambos os países tinham suprimentos abundantes de carvão e, assim, queriam obter hidrocarbonetos combustíveis a partir de gás de síntese (CO + H₂) — o qual pode ser obtido a partir de carvão e vapor de água, como mostrado previamente.

A reação de Fischer-Tropsch é uma reação entre CO e H₂ que requer um catalisador de ferro ou de cobalto. Uma ampla gama de hidrocarbonetos é formada, mas um ajuste cuidadoso pode otimizar sua distribuição para gasolina, diesel etc. Assim, uma reação típica para produzir um produto, octano, é dada por:



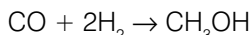
Aqui há um produto secundário, a água. Embora seja ambientalmente inofensiva, esta reduz a eficiência atômica para o produto desejado. Vejamos como.

De acordo com a equação, o octano contém todos os átomos de carbono dos reagentes — assim, a eficiência atômica para o carbono é de 100%. De modo similar, dado que o octano não contém nenhum dos átomos de oxigênio dos reagentes, a eficiência atômica para oxigênio é de 0%. A equação também mostra que o octano contém

somente 18 dos 34 átomos de hidrogênio dos reagentes, de modo que a eficiência atômica para o hidrogênio é:

$$\frac{19}{34} \times 100 = 52,9\%$$

O segundo exemplo, a fabricação de metanol, é uma reação intrinsecamente mais limpa (o metanol produzido é usado em grande parte como solvente ou como intermediário na fabricação de outros compostos orgânicos, mas é também um combustível de queima limpa). O metanol pode ser obtido como segue:



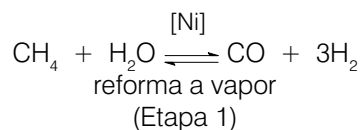
A partir de uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio na razão correta, todos os átomos dos reagentes são incorporados às moléculas de metanol. Assim, obtém-se 100% de eficiência atômica para todos os três elementos.

Reações como esse segundo exemplo, com maiores eficiências atômicas, são mais atraentes para a fabricação industrial de produtos químicos.

Monóxido de carbono e catálise

O número de processos químicos que utilizam catalisadores aumenta continuamente, tornando possível uma fabricação mais limpa e barata; dentre esses processos, os mais eficientes estão na indústria petroquímica. Como exemplo, podemos seguir os passos atômicos desde o gás natural até o ácido etanóico — ácido acético (talvez mais conhecido como o ácido contido no vinagre) — e seu anidrido etanóico (Quadro 1). O anidrido etanóico (comumente denominado de anidrido acético) é um produto químico valioso na fabricação de solventes e plásticos.

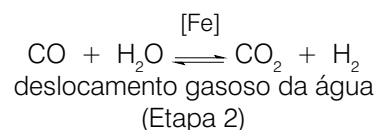
Das duas rotas para a produção de CO e H₂ mostradas anteriormente, o método da reforma a vapor a partir de gás natural é bastante utilizado:



O catalisador requerido para esta etapa é baseado no metal níquel. Quaisquer impurezas contendo enxofre nos reagentes iniciais devem ser

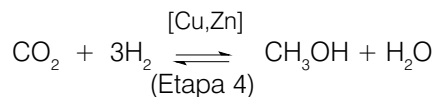
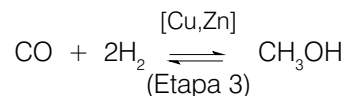
removidas antes dessa reação, pois podem agir sobre o catalisador e reduzir sua eficiência.

Para obter hidrogênio, utiliza-se uma reação chamada 'deslocamento do equilíbrio gasoso da água':



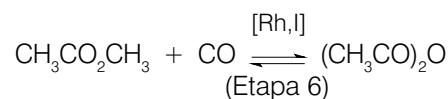
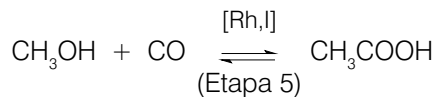
Neste caso, o catalisador é Fe₃O₄.

Uma reação a alta temperatura, que desloca o equilíbrio 'para a direita', reduz o conteúdo de CO a 3% na mistura final. Uma segunda equilibração, a uma temperatura mais baixa (200 °C), é necessária para reduzir o conteúdo de CO a níveis ainda mais baixos (0,2%). Catalisadores contendo os metais cobre e zinco podem catalisar essa reação, bem como catalisar a conversão de CO e CO₂ a metanol:



Nos exemplos acima, todos os catalisadores são metais de transição no estado sólido, sendo que os reagentes são passados sobre eles na forma gasosa. Esse arranjo bifásico é conhecido como *catálise heterogênea*.

Nas etapas 5 e 6, o CO reage com metanol ou o éster etanoato de metila (também conhecido como acetato de metila) para formar ácido etanóico ou anidrido etanóico:

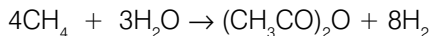


Em ambas estas etapas a catálise ocorre com todos os reagentes na fase líquida, um processo conhecido como *catálise homogênea*.

No Quadro 1, os únicos produtos secundários de quaisquer das etapas individuais são o dióxido de carbono (que por si só é um produto químico valioso) e a água. Nem sempre é pos-

sível atingir 100% de eficiência atômica, mas o próximo melhor objetivo é obter produtos secundários úteis ou inofensivos.

Se resumirmos as reações no Quadro 1, pode-se obter uma equação geral para a conversão das matérias-primas originais — água e metano — em anidrido etanóico:



A partir desta equação pode-se perceber que o processo tem 100% de eficiência atômica para carbono e oxigênio, mas somente 27% para hidrogênio. Os 73% de hidrogênio não usados podem ser destinados a outros usos.

Conclusões

As reações acima enunciadas mostram que o monóxido de carbono pode

ser uma matéria-prima básica muito útil para a indústria, ao mesmo tempo que mostram a importância do uso da catálise. Catalisadores são parte essencial

Etapa	Reação	Catalisador	Descrição
Etapa 1:	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	[Ni]	reforma a vapor (heterogênea)
Etapa 2:	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	[Fe]	deslocamento gasoso da água (heterogênea)
Etapa 3:	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	[Cu, Zn]	síntese do metanol (heterogênea)
Etapa 4:	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	[Cu, Zn]	síntese do metanol (heterogênea)
Etapa 5:	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	[Rh, I]	carbonilação do metanol (homogênea)
Etapa 6:	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{CO} \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	[Rh, I]	síntese do anidrido acético (homogênea)

da indústria química e, na realidade, seu uso está ficando cada vez mais disseminado — seja no preparo de simples produtos petroquímicos, como aqui descrito, seja na formação precisa de moléculas mais complicadas, como aquelas de substâncias usadas como remédios.

John Evans (je@soton.ac.uk), professor do Departamento de Química da Universidade de Southampton (Inglaterra), faz pesquisas sobre catálise homogênea e heterogênea visando elucidar a química subjacente aos processos catalíticos.

* Este artigo foi originalmente publicado em *Chemistry Review*, v. 7, n. 2, p. 18-21, nov. 1997. Sua tradução foi autorizada pela editora Philip Allan Publishers Ltd.

Por que os catalisadores são tão importantes na indústria?

Mais de 80% dos produtos químicos são obtidos utilizando-se catalisadores, alguns dos quais são caros componentes no processo; de qualquer modo, seus benefícios devem compensar esse custo. A palavra 'catalisador' é usada coloquialmente no sentido de facilitar um processo com um dado objetivo — e isso dá uma boa idéia da ação química. O processo é facilitado, tornando-se mais rápido, por meio do abaixamento da barreira de energia (ou energia de ativação). Assim, a reação ocorre mais rapidamente para produzir a molécula almejada usando uma opção de possibilidades energeticamente favorecidas.

Poderíamos considerar uma agência computadorizada de namoro como uma boa analogia para um cata-



lizador. Ela possibilita um acesso rápido a possíveis parceiros, um mecanismo para que novas relações em potencial ocorram mais rapidamente — o que se assemelha a uma reação química sendo acelerada.

Em geral, a vantagem de se usar um catalisador para aumentar a velocidade de uma reação química é que o processo pode ser operado em temperaturas e pressões menores, poupando-se energia e reduzindo-se custos. Outro aspecto importante é que o catalisador é engendrado para ter alta *seletividade* para o produto requerido, isto é, para minimizar produtos secundários. Isso, além de levar a um uso mais eficiente dos recursos do ponto de vista econômico, também reduz a quantidade de rejeitos, o que é melhor para o meio ambiente.

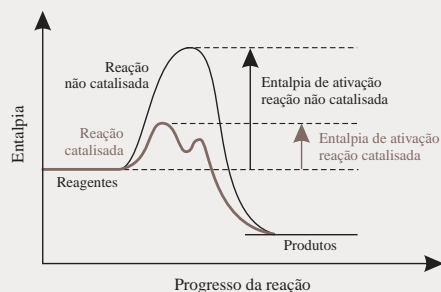


Figura 1: Um catalisador provê uma energia de ativação mais baixa para uma reação.

Para saber mais

Sobre a química do CO: veja o capítulo sobre carbono no livro:

GREENWOOD, N.N., EARNSHAW, A. *Chemistry of the elements*. 2. ed. Oxford: Pergamon Press, 1997.

Sobre o CO como poluente e a saúde, vide artigo de G. M. Böhm na internet: <http://www.saudetotal.com/saude/doencpol/doencpol.htm>

O texto completo da Resolução CONAMA N° 18, de 6 de maio de 1986 pode ser obtido no sítio do Ministério do Meio Ambiente: <http://www.mma.gov.br/port/CONAMA/res/resol86/res1886.html>

Informações sobre detectores portáteis de monóxido de carbono podem ser obtidas, por exemplo, no seguinte sítio da internet: <http://www.msanet.com.br/Instrum/portat.htm>