



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Lilian Sacramento Costa

**Preparação e Caracterização de Materiais Mesoporosos
contendo Ferro e/ou Gálio**

Salvador

2013

LILIAN SACRAMENTO COSTA

**Preparação e Caracterização de Materiais Mesoporosos
contendo Ferro e/ou Gálio**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria do Carmo Rangel

Salvador
2013

C837 Costa, Lilian Sacramento.
Preparação e caracterização de materiais mesoporosos
contendo ferro e/ou gálio / Lilian Sacramento Costa. –
Salvador, 2013.
119 f. : il. color.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria do Carmo Rangel.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da
Bahia. Escola Politécnica, 2013.

1. Metais. 2. Estireno. 3. Desidrogenação do
Etilbenzeno. I. Rangel, Maria do Carmo. II. Universidade
Federal da Bahia. III. Título.

CDD: 546.3



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



EPUFBA

A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação “PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS MESOPOROSOS CONTENDO FERRO E/OU GÁLIO”, de **Lilian Sacramento Costa** como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Salvador Ba, 07 de junho de 2013.

Comissão Examinadora:

Maria do Carmo Rangel

Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel Santos Varela
(Orientadora-UFBA)

Luciene Santos Carvalho

Profa. Dra. Luciene Santos Carvalho
(UFBA)

M. da Graça M. B. da Rocha

Profa. Dra. Maria da Graça Martins Carneiro da Rocha
(UFBA)

Dedico esta obra:

Ao meu amado Deus e pai, razão do meu viver e da minha existência.

Aos meus queridos e amados pais, Luiz Washinton e Anna Maria, pela sua dedicação e seu amor incondicional, sem vocês eu não teria chegado até aqui.

Aos meus amados e especiais irmãos: Deolindo, Luciane e Luis Washington Jr. .

A minha amada nova família: meu esposo Rogério, pelo carinho, paciência e compreensão e minha querida filha Hannah Gabrielli, presente de Deus.

AGRADECIMENTOS

O Deus Pai, Filho e Espírito Santo por ter estado comigo em todos os momentos da minha vida, alegres e tristes, me sustentando e me dando forças para prosseguir.

À professora Maria do Carmo Rangel pela oportunidade de retornar ao GECCAT e pela orientação recebida, tanto na questão intelectual como profissional, lhe serei sempre grata. A senhora é um exemplo, pela sua coragem, determinação e caráter.

À Marina e, logo depois, Maria Helena por terem cuidado de minha filha nas horas em que estive no laboratório.

Aos meus cunhados, Andrea e João, pelas suas orações em momentos tão difíceis da minha vida.

Em especial, à minha amiga Lindaura, pois no momento em que estive afastada do GECCAT, nunca deixou de manter contato, esteve sempre presente na minha vida.

As minhas irmãs de coração Karla e Itana.

Aos meus grandes amigos e companheiros da graduação Saulo, Joselito, Nilson e Cláudio.

Aos meus amigos antigos, que permanecem comigo até o dia de hoje: Sirlene, Manuela, Peterson, Márcia, Simone, Jessília, Maurício, Débora, André, Paulo Nobre.

Aos meus amigos e colegas da Politécnica: Gala, João Paulo, Irani, Flávia, Syrtis, Daiane, Débora, Danilo, Denilson.

A todos os meus amigos e colegas do GECCAT, atuais e antigos: Olívia, Hilma, Maria Luiza, Juliane, Luís, Jadson, Guilherme, Edgardo, Caio, Márcio, Genira, Luciene, Robert, Juliana Fonseca, Nilo, Dino, Oséias, Jorge, Cleidiane, as Adrianas, as Ana Paula...

Aos meus amigos, que me ajudaram no início do meu trabalho no GECCAT: Soraia, Antônia, Hadma e Renato.

Aos meus professores do Mestrado em Engenharia Química: Luiz Mario, Silvana, Luporini e Carlos Augusto.

Aos professores Sérgio Oliva, Soraia, Heloysa e seu aluno Raildo e o técnico do MEV Tenilson, pela análise das minhas amostras.

À FAPESB pelo apoio financeiro.

Filho meu, não te esqueças dos meus ensinamentos, e o teu coração guarde os meus mandamentos; porque eles aumentarão os teus dias e te acrescentarão anos de vida e paz. Não te desamparem a benignidade e a fidelidade; ata-as ao pescoço; escreve-as na tábuas do teu coração e acharás graças e boa compreensão diante de Deus e dos homens. Confia no Senhor de todo o teu coração e não te estribes no teu próprio entendimento. Reconhece-o em todos os teus caminhos, e ele endireitará as tuas veredas. Não sejas sábio aos teus próprios olhos; teme ao Senhor e aparta-te do mal; será isto saúde para o teu corpo e refrigério, para os teus ossos. (Provérbios 3: 1-8)

RESUMO

Uma classe promissora de catalisadores alternativos é constituída por sólidos mesoporosos do tipo MCM-41, que apresentam uma estrutura porosa altamente ordenada e elevadas áreas superficiais específicas, favorecendo uma elevada dispersão da fase ativa. Essas características contribuem para o alto potencial desses sólidos em aplicações como adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos. Além disso, a peneira molecular MCM-41 contém grupos silanóis na superfície de seus canais, permitindo a incorporação de espécies reativas dos metais, através da reação com esses grupos. Por isso, metais como ferro e gálio, podem ser introduzidos na estrutura ou na superfície da MCM-41. Por causa dessas propriedades, esses materiais têm sido amplamente estudados como suportes de catalisadores para a síntese de hidrocarbonetos. Visando a encontrar catalisadores alternativos para a síntese do estireno, através da desidrogenação do etilbenzeno, neste trabalho foram preparados catalisadores baseados em ferro e/ou gálio suportados em MCM-41. O estireno é um monômero de alto valor comercial, usado na manufatura de vários polímeros, resinas e borrachas. As amostras foram preparadas por impregnação de nitrato de ferro e de gálio na MCM-41 e caracterizados por termogravimetria, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, análise química, difração de raios X, medida da área superficial específica e porosidade, redução à temperatura programada e microscopia eletrônica de varredura. Todas as amostras apresentaram a estrutura hexagonal típica do material mesoporoso MCM-41, indicando que a incorporação de ferro e/ou de gálio não alterou a estrutura de suporte. Nenhum composto de ferro ou de gálio foi detectado por difração de raios X, sugerindo que eles estão bem dispersos no suporte. O material mesoporoso do tipo MCM-41 mostrou alta área superficial específica ($1148 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), que diminuiu devido à presença de ferro e de gálio, variando na faixa de $493\text{-}804 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; este efeito aumentou com o teor dos metais. Além disso, o suporte dificultou a redução de compostos de ferro e de gálio. Devido às suas áreas superficiais específicas elevadas, bem como à sua resistência à redução, estes materiais são catalisadores alternativos promissores para a desidrogenação do etilbenzeno, podendo substituir os catalisadores comerciais, que são tóxicos e prejudiciais para os seres humanos e para o ambiente.

Palavras-chave: MCM-41, ferro, gálio, estireno, desidrogenação do etilbenzeno

ABSTRACT

A promising class of alternative catalysts is constituted by MCM-41 type mesoporous materials which have a highly ordered porous structure and high specific surface area, favoring a high dispersion of the active phase. These characteristics contribute to the high potential of these solids for application as adsorbents, catalysts and catalyst supports. In addition, the MCM-41 molecular sieve contains silanol groups on the surface of the channels, allowing the incorporation of reactive metals by reaction with these groups. Thus, metals such as iron and gallium can be introduced into the structure or on the surface of MCM-41. Because of their properties, these materials have been widely studied as catalyst supports for hydrocarbon synthesis. Aiming to find alternative catalysts for styrene synthesis by ethylbenzene dehydrogenation, solids based on iron and/or gallium supported on MCM-41 were prepared and characterized in this work. Styrene is a high value monomer used in the manufacture of several polymers, resins and rubbers. Samples were prepared by impregnating iron and/or gallium nitrate on MCM-41 and characterized by thermogravimetry, Fourier transform infrared spectroscopy, chemical analysis, X-ray diffraction, specific surface area and porosity, thermoprogrammed reductions and scanning electron microscopy. All samples showed the typical hexagonal structure of MCM-41 type mesoporous material, indicating that the incorporation of iron and/or gallium did not change the support structure. No iron or gallium compound was detected by X-ray diffraction, suggesting that they are well dispersed on the support. The MCM-41 type mesoporous material showed high specific surface area ($1148 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) which decreased due to the presence of iron and gallium, ranging from 493 to $804 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, this effect increased with metal loading. Moreover, the support delayed the reduction of iron and gallium compounds. Due to their high specific surface areas, as well as their resistance against reduction, these materials are promising alternatives catalysts for ethylbenzene dehydrogenation, replacing the commercial catalysts, which are toxic and harmful to humans and to the environment.

Keywords: MCM-41, iron, gallium, styrene, ethylbenzene dehydrogenation

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama esquemático adaptado da planta de estireno.....	8
Figura 2.2. Mecanismo de desidrogenação do etilbenzeno para formar estireno, sobre um catalisador baseado em ferro. St e EB representam estireno e etilbenzeno, respectivamente.....	10
Figura 2.3. Esquema mostrando a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno.....	15
Figura 2.4. Mecanismo proposto para a reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono.....	16
Figura 2.5. Classificação IUPAC de peneiras moleculares em função do diâmetro de poro.....	20
Figura 2.6. Figura ilustrativa da zeólita A na: (a) adsorção de moléculas lineares pela Zeólita A e (b) moléculas ramificadas não-adsorvidas pela Zeólita A por serem volumosas.....	21
Figura 2.7. Representação da família dos materiais mesoporosos M41S.....	22
Figura 2.8. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da MCM-41 e um esquema ilustrativo dos poros hexagonais em forma de colméia.....	23
Figura 2.9. Esquema ilustrando o mecanismo de formação da estrutura hexagonal MCM-41: (1) inicializado pelo cristal líquido e (2) inicializado pelo ânion silicato (Mecanismo Cooperativo).....	24
Figura 2.10. Esquema ilustrando o mecanismo cooperativo na síntese da MCM-41.....	25
Figura 2.11. Representação gráfica do agente direcionador de estrutura.....	27
Figura 3.1. Fluxograma do procedimento de síntese do suporte MCM-41 e as imagens ilustrativas da aparelhagem utilizada na preparação: (a) agitador, (b) autoclave, (c) filtração a vácuo e (d) cela de calcinação.....	32

Figura 3.2. Fluxograma do procedimento de impregnação do suporte MCM-41 com os metais ferro e gálio.....	34
Figura 3.3. Fluxograma do procedimento de síntese do óxido de ferro.....	35
Figura 3.4. Fluxograma do procedimento de síntese do óxido de gálio na fase alfa (α -Ga ₂ O ₃).....	36
Figura 3.5. Fluxograma do procedimento de síntese do óxido de gálio na fase beta (β -Ga ₂ O ₃).....	37
Figura 4.1. Curva de TG (-) e DTG (--) da Amostra MCM-41 (antes da calcinação).	47
Figura 4.2. Perfis de termogravimetria (-) e da derivada das curvas termogravimétrica (--) dos precursores de (a) óxido de ferro e de (b) óxido de gálio na forma alfa.	48
Figura 4.3. Perfis de termogravimetria (-) e da derivada das curvas de termogravimetria (--) das Amostras: (a)8Fe/MCM; (b)45Fe/MCM; (c)8Ga/MCM; (d) 45Ga/MCM; (e)8FeGa/MCM; (f)45FeGa/MCM.....	49
Figura 4.4. Espectros de FTIR do suporte MCM-41 antes e após a calcinação.....	52
Figura 4.5. Espectros de FTIR dos óxidos de ferro e de gálio, antes e após a calcinação.....	53
Figura 4.6. Espectros de FTIR da amostra Fe/MCM nas concentrações de 8 e 45 x 10 ⁻⁴ molar do metal antes e após a calcinação. Os números 8 e 45 representam as concentrações de 8 e 45 x 10 ⁻⁴ molar do metal, respectivamente.....	55
Figura 4.7. Espectros de FTIR da amostra Ga/MCM nas concentrações de 8 e 45 x 10 ⁻⁴ molar do metal antes e após calcinação. Os números 8 e 45 representam as concentrações de 8 e 45 x 10 ⁻⁴ molar do metal, respectivamente.....	56
Figura 4.8. Espectros de FTIR do suporte MCM-41 e FeGa/MCM nas concentrações de 8 e 45 x 10 ⁻⁴ molar do metal: (a) antes da calcinação e (b) após a calcinação....	50
Figura 4.9. Difrátogramas de raios X das amostras de MCM-41 antes e após a calcinação na região de baixo ângulo.....	60

Figura 4.10. Difractogramas de raios X em alto ângulo (10° a 80°) das amostras baseada em (a) MCM41 calcinada e (b) óxido de ferro puro e Fe/MCM nas concentrações de 8 e 45 x 10 ⁻⁴ molar do metal.....	61
Figura 4.11. Difractogramas de raios X a alto ângulo de 10° a 80° das amostras de óxido de gálio puro e Ga/MCM nas concentrações de 8 e 45 x 10 ⁻⁴ molar do metal.	62
Figura 4.12. Difractogramas de raios X em alto ângulo (10° a 80°) dos óxidos metálicos (Fe ₂ O ₃ , α-Ga ₂ O ₃ e β-Ga ₂ O ₃) e das amostras bimetálicas ferro (Fe) e gálio (Ga) nas concentrações 8 x 10 ⁻⁴ (8) e 45 x 10 ⁻⁴ (45) molar suportado em MCM-41 (MCM).....	63
Figura 4.13. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio do suporte MCM-41 calcinado.....	65
Figura 4.14. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras: (a) 8Fe/MCM; (b) 45Fe/MCM; (c) 8Ga/MCM; (d) 45Ga/MCM; (e) 8FeGa/MCM; (f) 45FeGa/MCM. Os números 8 e 45 representam as concentrações de 8 e 45 x 10 ⁻⁴ molar do metal, respectivamente.....	66
Figura 4.15. Perfis de redução termoprogramada das amostras contendo ferro: (a) Fe ₂ O ₃ ; (b) 8Fe/MCM e (c) 45Fe/MCM. Os números 8 e 45 representam as concentrações de 8 e 45 x 10 ⁻⁴ molar do metal, respectivamente.....	71
Figura 4.16. Perfis de TPR dos sólidos contendo gálio: (a) α-Ga ₂ O ₃ ; (b) β-Ga ₂ O ₃ ; (c) 8Ga/MCM e (d) 45Ga/MCM . Os números 8 e 45 representam as concentrações de 8 e 45 x 10 ⁻⁴ molar do metal, respectivamente.....	73
Figura 4.17. Perfis de redução termoprogramada dos sólidos contendo ferro e gálio: (a) 8FeGa/MCM e (b) 45FeGa/MCM. Os números 8 e 45 representam as concentrações de 8 e 45 x 10 ⁻⁴ molar do metal, respectivamente.....	74
Figura 4.18. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da Amostra MCM-41 calcinada com ampliação de 500, 2000 e 2500x.....	75
Figura 4.19. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos óxidos de ferro e gálio com ampliação de 500x e 100x, respectivamente: (a) Fe ₂ O ₃ ; (b) α-Ga ₂ O ₃ ; (c) β-Ga ₂ O ₃	76

Figura 4.20. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras suportadas nas concentrações de 8×10^{-4} molar do metal: (a) 8Fe/MCM; (b) 8Ga/MCM; (c) 8FeGa/MCM.....78

Figura 4.21. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras suportadas nas concentrações de 45×10^{-4} molar do metal: (a) 45Fe/MCM; (b) 45Ga/MCM; (c) 45FeGa/MCM.....79

Figura 4.22. Espectros de microanálise de raios X com energia dispersiva (EDX) das amostras: (a) 8Fe/MCM; (b) 45Fe/MCM; (c) 8Ga/MCM; (d) 45Ga/MCM; (e) 8FeGa/MCM; (f) 45FeGa/MCM. Os números 8 e 45 representam as concentrações de 8 e 45×10^{-4} molar do metal, respectivamente.....80

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Reagentes utilizados na preparação das amostras deste trabalho.....	30
Tabela 3.2. Relação das amostras obtidas e os nomes usados para identificá-las.	37
Tabela 4.1. Perdas de massa e suas correspondentes faixas de temperaturas das amostras de ferro e/ou gálio suportado na MCM-41. Os números 8 e 45 representam as concentrações de 8 e 45 x 10 ⁻⁴ molar do metal, respectivamente.....	50
Tabela 4.2. Composição química das amostras de ferro (Fe) e/ou de gálio (Ga) nas concentrações 8 x 10 ⁻⁴ (8) e 45 x 10 ⁻⁴ (45) molar suportado em MCM-41 (MCM) e do óxido de ferro (Fe ₂ O ₃) e gálio puro na forma alfa (α-Ga ₂ O ₃) e beta (β-Ga ₂ O ₃). Os números representam a concentração dos metais nos sólidos, multiplicados pelo fator 1000.....	59
Tabela 4.3. Propriedades texturais do suporte e dos catalisadores de ferro (Fe) e/ou gálio (Ga) com concentrações de 8 x 10 ⁻⁴ (8) e 45 x 10 ⁻⁴ (45) molar suportado em MCM-41(M).....	68
Tabela 4.4. Valores de área superficial específica (Sg) dos óxidos de ferro ou de gálio não suportados. Amostras Fe ₂ O ₃ : hematita; Amostras α-Ga ₂ O ₃ e β-Ga ₂ O ₃ : óxido de gálio na forma alfa e na forma beta, respectivamente.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BASF - Badische Anilin-und-Soda Fabrik

BET - Modelo de Brunauer, Emmet e Teller

BJH - Modelo de Barret-Joyner-Halenda

CTMA+ - Íon cetiltrimetilamônio

CTMABr - Brometo de cetiltrimetilamônio

DRX - Difração de raios X

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

DTA - Análise térmica diferencial

EDN - Estireno do Nordeste

FTIR - Infravermelho com transformada de Fourier

LCT - Liquid Crystal Templating

MCM-41- Mobil Composition of Matter N°41

MCM-48- Mobil Composition of Matter N°48

MCM-50- Mobil Composition of Matter N°450

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

TG - Análise térmica termogravimétrica

TMAOH - Hidróxido de trimetilamônio

TPR - Redução termoprogramada

SUMÁRIO

1. CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO.....	01
1.2. OBJETIVO.....	04
1.2.1 Objetivo Geral.....	04
1.2.2 Objetivos Específicos.....	04

2. CAPÍTULO II - REVISÃO TEÓRICA

2.1 CARACTERÍSTICAS DO ESTIRENO.....	05
2.2 PRINCIPAIS VIAS DE OBTENÇÃO.....	05
2.2.1 Desidrogenação do Etilbenzeno em Presença de Vapor d' água.....	06
2.2.1.1 Aspectos Gerais do Processo Industrial do Etilbenzeno em Presença de Vapor d' água.....	06
2.2.1.2 Mecanismo da Reação de Desidrogenação do Etilbenzeno.....	09
2.2.1.3 Natureza do Catalisador Industrial.....	11
2.2.1.4 Catalisadores Alternativos Empregados na Desidrogenação do Etilbenzeno.....	13
2.2.2 Desidrogenação Oxidativa do Etilbenzeno.....	15
2.2.3 Desidrogenação do Etilbenzeno em Presença de Dióxido de Carbono.....	16
2.2.4 Desidrogenação do Etilbenzeno em Presença de Óxido Nitroso.....	17
2.2.5 Desidrogenação do Etilbenzeno em Reatores de Membranas.....	18
2.3 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS CATALISADORES SUPORTADOS.....	18
2.3.1 Peneiras Moleculares Mesoporosas.....	19
2.3.1.1 Mecanismo de Formação da MCM-41.....	23
2.3.1.2 Síntese da MCM-41.....	26

2.4 MÉTODOS DE INCORPORAÇÃO DO METAL AO SUPORTE.....	27
--	----

3. CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	30
3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	31
3.2.1 Síntese do Suporte MCM-41 dos Catalisadores.....	31
3.2.2 Impregnação do Suporte MCM-41 com os Metais Ferro e/ou Gálio.....	32
3.2.3 Síntese do Óxido de Ferro e Óxido de Gálio.....	34
3.2.3.1 Preparação do Óxido de Ferro na Fase Hematita.....	34
3.2.3.2 Preparação do Óxido de Gálio na Fase Alfa.....	35
3.2.3.3 Preparação do Óxido de Gálio na Fase Beta.....	36
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	38
3.3.1 Termogravimetria.....	38
3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	39
3.3.3 Análise Química por Fluorescência de Raios X.....	40
3.3.4 Difração de Raios X.....	41
3.3.5 Medidas de Área Superficial Específica e da Porosidade.....	42
3.3.6 Redução Termoprogramada.....	44
3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	45

4. CAPÍTULO IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TERMOGRAVIMETRIA.....	47
4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	51
4.3 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	59
4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	60
4.5 MEDIDA DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E DE POROSIDADE.....	64

4.6	REDUÇÃO TERMOPROGRAMADA.....	70
4.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	75
5.	CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES.....	81
6.	CAPÍTULO VII – PERSPECTIVAS.....	83
7.	CAPÍTULO VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

CAPÍTULO I

1.0 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

O monômero estireno possui alto valor comercial e é amplamente empregado como matéria-prima na produção de borrachas sintéticas, plásticos e resinas (MEIMA, 2001; BAGHALLA, 2007). Existem diversas vias de obtenção desse produto, tais como a desidrogenação do etilbenzeno, a desidratação do metil-fenil-carbinol, a alquilação do metanol e a dimerização do estibeno seguida de desproporcionamento, além da degradação do poliestireno reciclado, entre outras (MEIMA, 2001; LI et al, 2000; COUTLER, 1995; OH, 2000). Comercialmente, o monômero estireno é obtido através de duas tecnologias: desidrogenação do etilbenzeno, responsável pela produção de mais de 90% da demanda mundial e como um subproduto da epoxidação do propeno.

Em processos industriais, a desidrogenação catalítica do etilbenzeno ocorre tanto adiabática como isotermicamente em reatores de leito fixo de óxido de ferro, contendo óxido de potássio e cromo. O vapor d'água superaquecido é co-alimentado com o etilbenzeno com diferentes propósitos. As unidades industriais operam sob vácuo (0,3 a 1 bar) e em temperaturas de 873 a 973 K (MEIMA, 2001; SUN et al, 2002; LIU et al, 2002). Ao longo do tempo, o catalisador sofre desativação, e por isso, deve ser substituído a cada um ou dois anos. Além disso, o elevado consumo de energia com o uso de vapor d'água superaquecido torna a operação de alto custo, motivando a busca pela compreensão do mecanismo de atuação e desativação do catalisador, de modo a melhorar o seu desempenho (MEIMA, 2001). Desta forma, qualquer melhoria que possa resultar em um aumento de seletividade e conversão, é economicamente viável e atrativa. Um aumento de apenas 1 ou 2% na seletividade pode levar a uma economia substancial dos materiais de partida. Por

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

outro lado, um aumento da conversão pode reduzir os custos de capital e o consumo de energia (CHU, 1988).

De modo geral, o vapor d'água em excesso está presente nas operações industriais. Por isso, a fim de diminuir os custos de operação, sua quantidade tem diminuído com o avanço tecnológico, especialmente no que se refere às modificações dos catalisadores, que têm permitido o uso de razões vapor d'água/etilbenzeno inferiores a seis (CAVANI e TRIFIRÓ, 1995). Por outro lado, o aumento na quantidade de vapor d'água significa aumentar a seletividade, em um mesmo nível de conversão (ou a conversão em um mesmo nível de seletividade), e assim, aumentar a estabilidade do catalisador e prolongar sua vida útil (LEE, 1963; CAVANI e TRIFIRÓ, 1995). Desta maneira, o seu uso resulta em diversos benefícios ao processo, como por exemplo: o deslocamento do equilíbrio para conversões mais elevadas do etilbenzeno; suprimento do calor de reação; diminuição da quantidade de coque pela reação de reforma a vapor e prevenção de redução do catalisador, que causa sua desativação, através do controle do estado de oxidação do ferro (CAVANI e TRIFIRÓ, 1995). Apesar dessas vantagens, a utilização do vapor d'água apresenta os inconvenientes de consumir etilbenzeno e estireno, pela reação de reforma a vapor e interagir com o carbonato de potássio, formando hidróxido de potássio segregado, que migra para fora da pastilha do catalisador, aumentando a perda de potássio e favorecendo a sua desativação (CAVANI e TRIFIRÓ, 1995).

Os catalisadores comerciais são óxidos inorgânicos, em especial óxidos de ferro (hematita) contendo diversos promotores, sendo os óxidos de potássio e de cromo os principais deles. Esses catalisadores apresentam a vantagem do baixo custo e são altamente ativos e seletivos a estireno. Entretanto, são facilmente desativados por perda de potássio, que migra para saída do reator e é arrastado pela corrente gasosa. Além disso, a toxicidade dos compostos de cromo dificulta o manuseio e o descarte desses materiais, causando sérios problemas ao homem e ao meio ambiente.

Dessa forma, existe a demanda pelo desenvolvimento de sistemas alternativos mais ativos e seletivos, com elevada área superficial específica e isentos de cromo e potássio. Um grupo de sólidos que têm atraído considerável atenção, nos últimos anos, são os materiais mesoporosos, em especial a MCM-41, formada por um

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

arranjo hexagonal regular com canais uniformes e diâmetros de 15-100 Å (SPRINGUEL-HUET, 1999). Estes sólidos apresentam características adequadas ao seu emprego na reação, tal como elevada área superficial específica (QIAO, 2009; OLIVEIRA, 2008). Devido ao grande número de grupos silanóis na superfície de seus poros, diversas espécies reativas de metais podem ser incorporadas na superfície. Dessa forma, os metais de transição e representativos, tais como, ferro e gálio, respectivamente, podem ser incorporados na MCM-41, através da síntese direta ou da impregnação (WANG, 2002; PONOMOREVA, 2004). Os óxidos desses metais são particularmente atrativos, por exibirem propriedades catalíticas na produção de estireno e sua incorporação na MCM-41 cria uma via alternativa e promissora no desenvolvimento de materiais não tóxicos, em substituição aos sistemas tóxicos, em uso comercial, resultando na redução do impacto ambiental (NESTERENKO, 2003).

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver catalisadores baseados em materiais mesoporosos do tipo MCM-41 contendo ferro e/ou gálio, visando a uma futura aplicação na síntese do monômero estireno, a partir da desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono.

1.2.2 Objetivos Específicos

1.2.2.1 Preparar catalisadores baseados em materiais mesoporosos do tipo MCM-41 para utilização como suporte catalítico.

1.2.2.2 Investigar a influência da presença de ferro e de gálio, e do teor desses metais, nas propriedades texturais de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 para utilização como suporte catalítico.

1.2.2.3 Sintetizar e caracterizar catalisadores baseados em ferro e/ou gálio suportado(s) na MCM-41, com características adequadas ao seu uso na desidrogenação do etilbenzeno para a produção de estireno, tais como elevada área superficial específica, presença de óxidos de ferro (hematita) e de gálio e elevada resistência à redução.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características do Estireno

O estireno, também chamado de vinilbenzeno, etenilbenzeno, feniletano ou estírol, é um monômero aromático insaturado muito utilizado na indústria química. Apresenta ponto de ebulição igual a 145 °C e, à temperatura ambiente, é um líquido oleoso incolor que polimeriza facilmente em presença de oxigênio, sendo de fácil manipulação. Devido a estas características, principalmente a capacidade de polimerizar e copolimerizar, atribuída à ativação do grupo vinil pelo anel benzênico, esse produto é de elevado interesse comercial (SANTOS, 2007 apud OTMER, 1984). A polimerização do estireno dá origem ao poliestireno, um importante material sintético muito utilizado na produção de materiais descartáveis (ADDIEGO, 2001). O poliestireno é uma resina do grupo dos termoplásticos, que apresenta características especiais, tais como, alta estabilidade química, impermeabilidade, leveza, transparência, fácil moldagem e baixo custo (ADDIEGO, 2001).

2.2 Principais Vias de Obtenção do Estireno

O estireno pode ser obtido através de diversas vias, tais como a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, a desidrogenação oxidativa com dióxido de carbono, a desidrogenação oxidativa com óxido nítrico e a desidrogenação usando reatores de membranas. Entre elas, a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água é a principal rota de obtenção desse monômero, sendo responsável por mais de 90% da sua produção mundial (CAVANI, 1995).

2.2.1 Desidrogenação do Etilbenzeno em Presença de Vapor d' água

2.2.1.1 Aspectos Gerais do Processo Industrial do Etilbenzeno em Presença de Vapor d' água

Atualmente, a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água é a principal via de produção comercial de estireno. O primeiro processo industrial foi implementado em 1930, simultaneamente pelas companhias *Badische Anilin-und-Soda Fabrik* (BASF) na Alemanha e *Dow Chemical* nos Estados Unidos da América (MEIMA, 2001). Os maiores produtores mundiais concentram-se nos Estados Unidos da América, Europa Ocidental e o Japão.

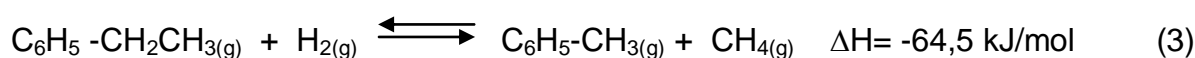
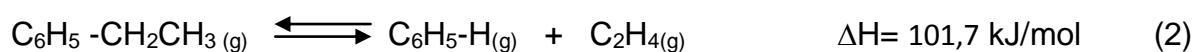
No Brasil, em 1996, a empresa *Dow Chemical* adquiriu a Estireno do Nordeste (EDN) e tornou-se a maior produtora de estireno da América Latina (DOW CHEMICAL, 1996). Em 2008, a *UNIGEL*, formada por doze empresas no Brasil e no México, comprou a Estireno do Nordeste (EDN) da *Dow Chemical* e tornou-se um dos maiores grupos empresariais brasileiros nos segmentos de plásticos e embalagens ampliando, assim, a sua competitividade no mercado em nível nacional e mundial (UNIGEL, 2012). Outro importante empreendimento brasileiro na produção desse monômero foi realizado pela *INNOVA*, criada em 1996, que possui unidades de produção de etilbenzeno, estireno e poliestireno em um mesmo local, sendo a pioneira na integração dessas três plantas industriais, no setor petroquímico (PETROBRAS, 2012).

Industrialmente, a desidrogenação catalítica do etilbenzeno é conduzida adiabaticamente em reatores de leito fixo contendo catalisadores de óxido de ferro promovidos com potássio e cromo, sob baixas pressões e temperaturas elevadas, variando entre 530 a 600 °C, com alimentação simultânea de vapor d'água e etilbenzeno, na razão igual a 13. A reação principal (Equação 1) é endotérmica, reversível e limitada pelo equilíbrio (DULAMITA, 2005).



REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nas condições do processo, podem ocorrer reações secundárias, paralelas à principal, que produzem principalmente benzeno e eteno, tolueno e metano, além de coque, como mostram as Equações 2 a 5, respectivamente. Estes subprodutos são indesejáveis, pois prejudicam o rendimento do processo, sobretudo a produção de coque, que é especialmente danosa, pois conduz à desativação do catalisador (OLIVEIRA e RANGEL, 2003).



As reações das Equações 2 e 5 são fortemente endotérmicas e favorecidas por altas temperaturas e baixas pressões, enquanto aquelas representadas pelas Equações 3 e 4 são exotérmicas e ocorrem em baixas temperaturas. O coque formado na reação da Equação 4 reage com o vapor d'água, como visto na reação da Equação 5 (CAVANI e TRIFIRÓ, 1995; MUHLER et al, 1990; 1989). O balanço global do processo resulta em uma reação fortemente endotérmica e, nas condições operacionais, o calor é mantido através do fornecimento de vapor d'água superaquecido (LEE, 1963). Este é usado com a finalidade de: (i) deslocar o equilíbrio da reação para conversões mais elevadas do etilbenzeno, através da diminuição das pressões parciais do etilbenzeno e hidrogênio; (ii) suprir o calor exigido pela reação; (iii) diminuir a quantidade de coque ou seus precursores pela reação de reforma a vapor e (iv) manter o estado de oxidação III do ferro, na hematita, impedindo a sua redução a magnetita, que resultaria na desativação do catalisador (CAVANI e TRIFIRÓ, 1995). Entretanto, o uso do vapor d'água apresenta os inconvenientes de consumir etilbenzeno e estireno, pela reação de reforma a vapor, e interagir com carbonato de potássio (presente no catalisador comercial), formando hidróxido de potássio segregado (CAVANI e TRIFIRÓ, 1995), que migra

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

para fora da pastilha do catalisador, aumentando a perda de potássio e favorecendo a sua desativação.

O processo básico industrial de desidrogenação adiabática do etilbenzeno para a produção do estireno ocorre de acordo com as seguintes etapas, mostradas na Figura 2.1: (i) o etilbenzeno é combinado com vapor superaquecido em um misturador e a mistura é desidrogenada em um sistema de reator de múltiplos estágios, contendo catalisador, para formar estireno e hidrogênio; (ii) o gás de processo proveniente do reator é reaquecido e o efluente é resfriado para se recuperar o calor residual e condensar o vapor e hidrocarbonetos e (iii) o vapor é condensado e reciclado para uma caldeira, enquanto o hidrogênio é separado da água em um decantador (não mostrado no esquema) e os componentes orgânicos são separados por destilação, obtendo-se estireno, os subprodutos (benzeno e tolueno) e o etilbenzeno não convertido, que é reciclado (TARAFDER et al., 2005).

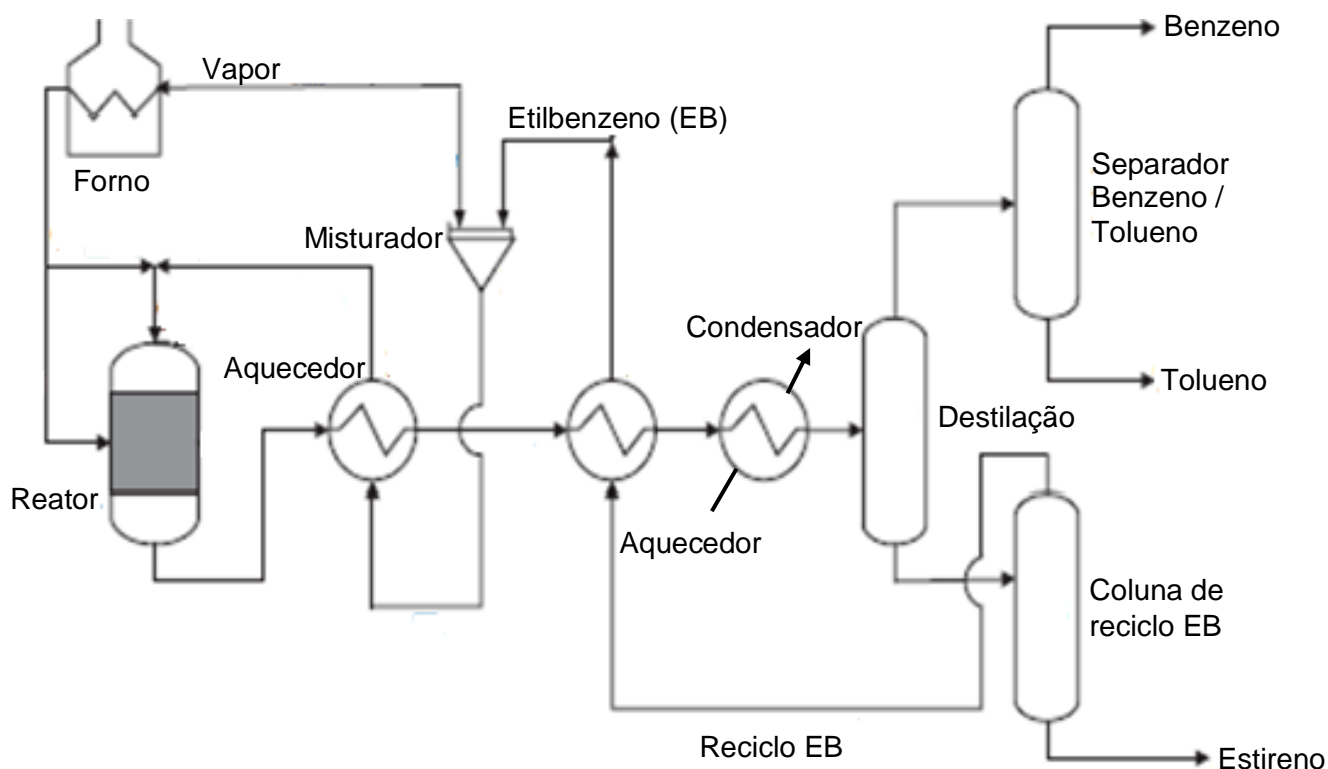


Figura 2.1. Diagrama esquemático adaptado da planta de estireno (TARAFDER et al., 2005).

A reação é favorecida em baixas pressões parciais e é geralmente conduzida em pressões inferiores a 1 atm. Além disso, a reação é conduzida a temperaturas elevadas, na faixa de 550 a 620 °C, sendo necessário um rápido resfriamento dos produtos da reação no intuito de minimizar a formação de sub-produtos. Devido à fácil polimerização do estireno em altas temperaturas, a mistura contendo estireno deve ser destilada sob vácuo, em presença de inibidores. O processo envolve alto custo de operação decorrente do uso do vapor superaquecido, gerando um elevado consumo de energia. Desta forma, é necessária a otimização das condições operacionais. Nos últimos anos, foram feitas diversas melhorias no processo, dentre elas, o desenvolvimento de novos catalisadores mais ativos e seletivos a estireno, a diminuição da razão vapor d'água/etilbenzeno resultando no menor consumo de energia e a utilização de inibidores de polimerização isentos de enxofre, um contaminante ambiental (DÍAZ et al., 2010). Paralelamente, diversos estudos (ABDALLA et al., 1994; HIRANO, 1986; ZHU et al., 2004) foram realizados com o objetivo de aperfeiçoar o catalisador, tais como aumentar a sua estabilidade e a resistência mecânica, prolongar a sua vida útil, aumentar a sua seletividade a estireno e torná-lo apto a operar em baixas razões vapor d'água/etilbenzeno.

Os catalisadores comerciais, utilizados na desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água, são óxidos inorgânicos, em especial óxidos de ferro (hematita) contendo diversos promotores. Esses catalisadores apresentam a vantagem do baixo custo de produção e serem altamente ativos e seletivos. Entretanto, são facilmente desativados por perda de potássio, que migra para saída do reator e é arrastado pela corrente gasosa. Além disso, a toxicidade dos compostos de cromo dificulta o manuseio e o descarte desses materiais, causando sérios problemas ao homem e o meio ambiente (MUHLER, 1992; HOLTZ et al, 2008).

2.2.1.2 Mecanismo da Reação de Desidrogenação do Etilbenzeno

Baseados em experimentos utilizando catalisadores modelo contendo óxido de ferro, composto ativo na reação, vários autores (KUHS e col., 2001; MEIMA, 2001;

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

MUHLER e col., 1990) sugeriram um mecanismo de atuação do catalisador na reação de desidrogenação do etilbenzeno, cujas etapas são mostradas na Figura 2.2.

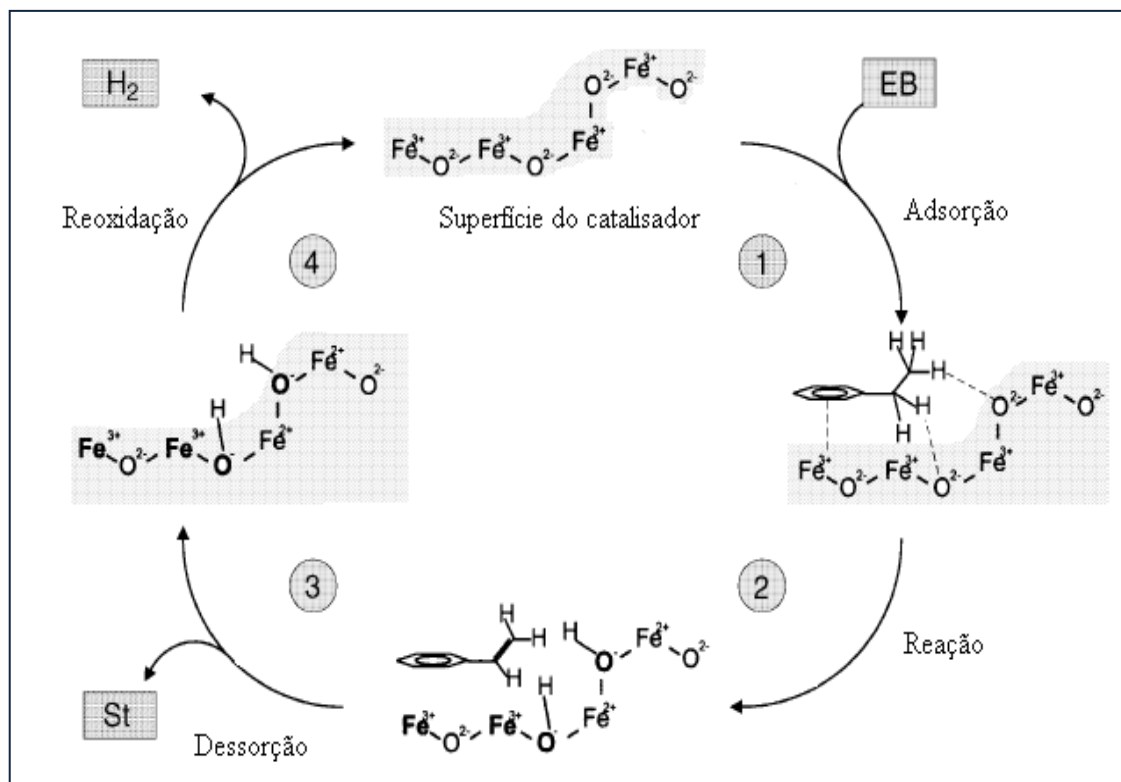


Figura 2.2. Mecanismo de desidrogenação do etilbenzeno para formar estireno, sobre um catalisador baseado em ferro. St e EB representam estireno e etilbenzeno, respectivamente (KUHRS e col., 2001).

Inicialmente, o anel aromático da molécula de etilbenzeno interage com os centros ácidos (íons férrico) do catalisador, enquanto os átomos de hidrogênio são atraídos pelos centros básicos (íons oxigênio), formando um complexo de superfície; (i) em seguida, ocorre a remoção de dois átomos de hidrogênio do grupo etil, dando origem ao grupo etileno e dois grupos hidroxila na superfície do catalisador. Paralelamente, a espécie Fe^{+3} é reduzida a Fe^{+2} e o catalisador passa de hematita para magnetita; (ii) a ligação do carbono do anel aromático do etilbenzeno com o sítio ácido (Fe^{+3}) é polarizada, ocorrendo o enfraquecimento da ligação e a dessorção do produto formando o estireno na superfície do óxido; (iii) e (iv) ocorre a

regeneração do catalisador, através de sua reoxidação com o vapor d'água (KUHRS e col., 2001).

2.2.1.3 Natureza do Catalisador Industrial

O catalisador industrial, empregado na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, é constituído basicamente por óxido de ferro na fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), óxido de cromo e 2% a 7% de óxido de potássio. O óxido de potássio atua como promotor estrutural, enquanto o óxido de cromo atua como promotor textural (CAVANI, 1995; MEIMA, 2001).

Diversas pesquisas foram realizadas, a fim de elucidar a natureza da fase ativa do catalisador industrial. Investigações utilizando diversas técnicas de caracterização, como difração de raios X, espectroscopia fotoeletrônica de raios X, espectroscopia Mössbauer e outras revelaram a presença de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e de ferrita de potássio ($\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$). Após a reação, foi detectada a presença de magnetita (Fe_3O_4) (SANTOS, 2007 apud LEE, 1973) e de ferrita de potássio (KFeO_2), assim como de uma pequena quantidade de carbonato de potássio na superfície do catalisador, nas condições da reação. Isto confirma a influência da fase de ferrita de potássio no desempenho do catalisador (HIRANO, 1986; MUHLER, 1990). A presença do potássio, metal alcalino mais importante e mais empregado como promotor em catalisadores comerciais de estireno, no sólido, contribui para a gaseificação de depósitos carbonáceos, reduzindo a formação de coque, que resultaria na desativação do catalisador. Na preparação do catalisador, ao acrescentar 10 a 20% de potássio, ocorre a formação de uma fase baseada em ferrita de potássio, como representado nas Equações 6, 7 e 8 (Hirano, 1986).



REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Verificou-se, também, que o estado ativo do catalisador apresenta duas fases de ferrita de potássio em equilíbrio, como mostra a Equação 9. O íon potássio, constituinte da fase ativa, pode também ser encontrado na superfície do catalisador na forma de carbonato ou óxido, desempenhando a função de eliminação de coque (COUTER et al, 1995; MUHLER, 1990). Por outro lado, o íon cromo aumenta a estabilidade do óxido de ferro promovido com potássio, dificultando o processo de sinterização, que leva à perda de área superficial específica do sólido, resultando na diminuição da atividade catalítica. Segundo diversos estudos (SERAFIM, 2006; KOTARBA et al., 2011; LI, 2011) sobre a atuação do íon cromo no catalisador, foi sugerido que esse íon era incorporado na rede da ferrita de potássio ($\beta\text{-K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$), aumentando a atividade da fase ferrita de potássio.



Todavia, após determinado tempo, os catalisadores sofrem desativação, pois passam por diversas modificações físicas e químicas atribuídas às condições severas de operação. Essas transformações incluem a deposição de coque, a redução da fase ativa e a perda ou redistribuição de potássio, sendo o último fenômeno a principal causa de desativação irreversível desses catalisadores. A perda de potássio também é influenciada pelo aumento da acidez do catalisador, que contribui para a ocorrência de reações de craqueamento, formando benzeno e tolueno e ocasionando, assim, uma diminuição de seletividade. A deposição de coque pode ser reduzida utilizando, como medida preventiva, elevadas razões vapor d'água/etilbenzeno, que oxida os depósitos carbonáceos a monóxido e dióxido de carbono e água, como mostrado nas Equações 10 e 11. Os metais alcalinos presentes no catalisador, especialmente o potássio, atuam como inibidores na formação do coque, por serem catalisadores do processo de gaseificação (LEE, 1973; MEIMA, 2001).



Durante a operação comercial de desidrogenação do etilbenzeno ocorre, em geral, a formação de uma camada de coque na superfície do catalisador, em consequência do equilíbrio entre as reações de gaseificação e de deposição de carbono. A ausência ou diminuição de vapor d'água, no meio reacional, permite a redução do óxido de ferro (fase hematita) a ferro metálico, elevando a quantidade de carbono, que pode ser explicitado através do mecanismo de formação de carbetos de ferro, metaestável, que rapidamente se decompõe, como mostra a Equação 12. Por outro lado, aumentando a quantidade de vapor d'água no meio reacional, a desativação do catalisador é inibida, uma vez que ocorre a redução da fase hematita a magnetita, pela molécula de hidrogênio produzida durante a reação (MEIMA, 2001).



2.2.1.4 Catalisadores Alternativos Empregados na Desidrogenação do Etilbenzeno

O catalisador comercial, empregado na reação desidrogenação do etilbenzeno para a produção de estireno, é um sólido baseado em óxido de ferro na fase hematita, contendo óxido de potássio e de cromo. Apesar de ser um catalisador de baixo custo e apresentar uma elevada atividade catalítica na reação, ele desativa facilmente com o tempo, devido à perda de potássio, e contém cromo, um composto tóxico ao homem e ao meio ambiente (SERAFIM et al., 2006, OTTO, 2010). Além disso, outros fatores levam também à desativação do catalisador, como a degradação física do sólido, a deposição de coque e a redução da fase hematita (fase ativa) à magnetita (ZHU et al, 2004).

Dessa forma, várias pesquisas têm sido realizadas focando a busca por catalisadores alternativos que sejam ativos e seletivos na reação de desidrogenação do etilbenzeno. Diversos materiais foram estudados nessa reação, tais como o óxido de ferro contendo vanádio, cério e titânio (DULAMITA et al, 2005) ou óxido de ferro contendo neodímio, alumínio, lantânio e zircônio (RAMOS et al, 2008), com o intuito

de estudar o efeito desses metais sobre as propriedades texturais e catalíticas da hematita. Em outro trabalho, Miyakoshi e colaboradores (2001) estudaram o papel do íon manganês na matriz de óxido de ferro dopado com potássio.

Por outro lado, a utilização de carvões ativados e materiais mesoporosos do tipo MCM-41 se apresentam como uma alternativa especialmente promissora para a reação de desidrogenação do etilbenzeno, com ou sem vapor. Holtz e colaboradores (2008), por exemplo, estudaram a influência de vanádio e magnésio suportados em carvão ativado, na atividade catalítica do carvão ativado, observando que a adição desses metais causou um aumento da atividade catalítica do carvão e da seletividade a estireno, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida na ausência de vapor d'água. Outros catalisadores, baseados em cobre suportado em carvão ativado polimérico, também apresentaram resultados promissores na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono (OLIVEIRA et al, 2008). Além disso, os sistemas constituídos por óxido de ferro e cobalto suportados em carvão ativado polimérico foram utilizados como catalisadores na reação de desidrogenação, observando-se que o sólido com o teor mais elevado de cobalto e suportado no carvão ativado oxidado foi o mais promissor (OTTO, 2010).

Os materiais mesoporosos do tipo MCM-41 também apresentaram resultados promissores como suporte na desidrogenação do etilbenzeno, em presença ou não de vapor d'água. Nesterenko e colaboradores (2003), por exemplo, estudaram a influência de gálio e ferro na MCM-41, observando que a incorporação destes metais resultou na produção de catalisadores ativos e seletivos na desidrogenação do etilbenzeno. Outro trabalho foi desenvolvido por Wong e colaboradores (2000), que utilizaram MCM-41 tubular como suporte de catalisadores de molibdênio e óxido de ferro na reação de desidrogenação de etilbenzeno e compararam o seu desempenho com a sílica amorfa. Eles observaram que o suporte MCM-41 tubular foi o mais eficiente, desempenhando um papel importante na minimização da desativação do catalisador, além de aumentar a atividade catalítica das amostras impregnadas, devido à sua elevada porosidade.

2.2.2 Desidrogenação Oxidativa do Etilbenzeno

A desidrogenação oxidativa do etilbenzeno (Figura 2.3) é uma reação fortemente exotérmica, sendo conduzida em baixas temperaturas, o que propicia uma redução nos custos, evitando o uso de vapor superaquecido. Através dessa reação, se obtém conversões mais elevadas que no processo convencional (em presença de vapor d'água), pois as condições termodinâmicas e energéticas favorecem a reação, gerando uma maior produção de estireno (CAVANI, 1995).

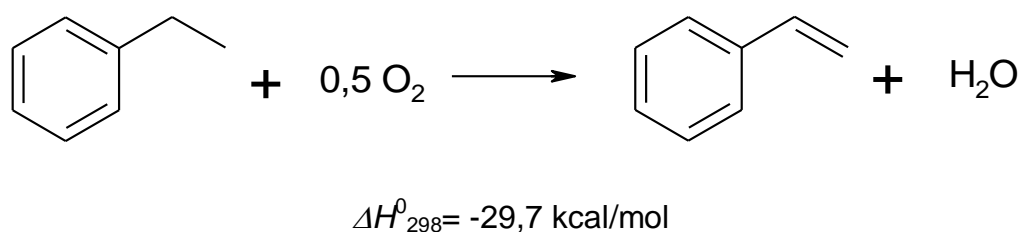
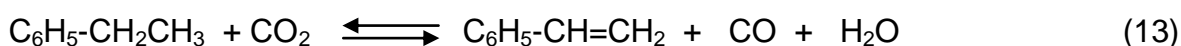


Figura 2.3. Esquema mostrando a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno (CAVANI, 1995).

Entretanto, essa nova rota de síntese favorece reações de craqueamento, em paralelo à reação principal e a adição de oxigênio ao etilbenzeno e estireno forma produtos secundários, resultando na diminuição da seletividade (BELOMESTNYKH et al, 1992 *apud* CAVANI, 1995). Notou-se, também, que o uso de oxigênio na reação gerava uma mistura altamente explosiva, inviabilizando seu emprego no processo industrial, pois necessitaria de um rigoroso controle operacional. Além disso, os catalisadores empregados nesta reação, óxidos metálicos com força moderadamente ácida ou propriedades redox, são de difícil obtenção (CAVANI 1995).

2.2.3 Desidrogenação do Etilbenzeno em Presença de Dióxido de Carbono

A desidrogenação catalítica do etilbenzeno pode ocorrer em presença de outros oxidantes, como por exemplo, o dióxido de carbono. A reação é fortemente exotérmica (Equação 13), podendo ser conduzida em baixas temperaturas. Neste caso, pode-se atingir a conversão quase completa de etilbenzeno, diminuindo os custos com separação e eliminando substancialmente o uso de vapor d'água superaquecido (CHEN et al., 2006).



O mecanismo dessa reação foi proposto por Mimura e colaboradores (1998), que propuseram a existência de dois caminhos de reação possíveis para a reação de desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono (Figura 2.4): a via em uma única etapa, em que ocorre a desidrogenação oxidativa direta do etilbenzeno com dióxido de carbono, e a via em duas etapas, que seria a reação combinada de desidrogenação simples do etilbenzeno com a reação reversa de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

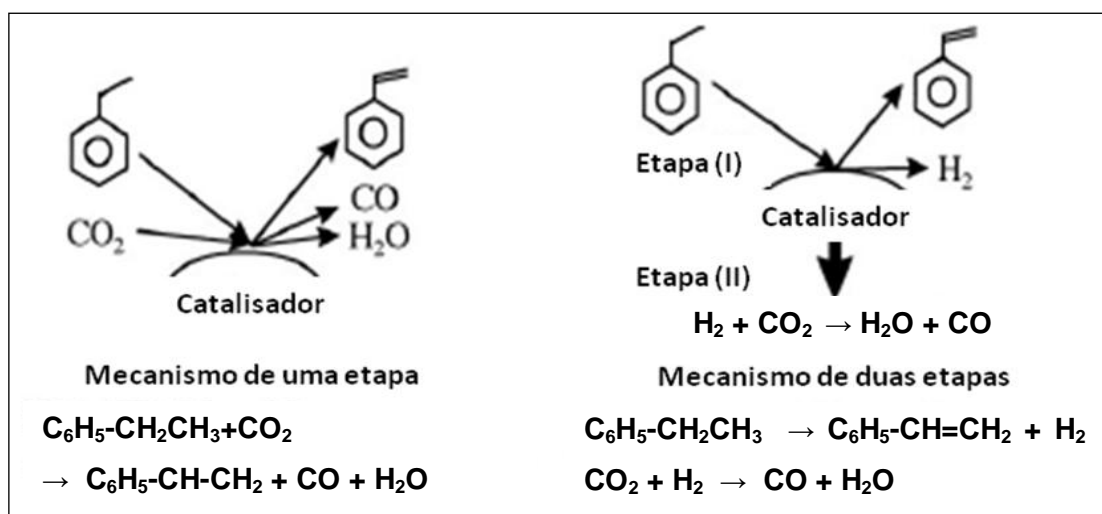


Figura 2.4. Mecanismo proposto para a reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono (Mimura e col., 1998).

Recentemente, a utilização do dióxido de carbono como oxidante mais brando tem atraído considerável atenção, pois esta nova tecnologia é aceitável por apresentar economia de energia e ser um processo ambientalmente amigável, já que um gás de efeito estufa indesejável é consumido na reação. Ao contrário do processo que utiliza oxigênio como oxidante forte, a desidrogenação oxidativa com dióxido de carbono, produz estireno com seletividade muito elevada, aumenta a velocidade de reação, previne focos de calor na superfície do catalisador, remove o hidrogênio como água pela reação inversa de deslocamento e também remove depósitos de coque pelo dióxido de carbono. (CHEN et al., 2006, 2012).

Apesar de apresentar diversas vantagens, esse processo ainda não é utilizado industrialmente, pois requer mudanças operacionais nas plantas de desidrogenação com vapor d'água que ainda encontra-se em fase de estudo (IRÚN et al., 2013; JI et al., 2010).

2.2.4 Desidrogenação do Etilbenzeno em Presença de Óxido Nitroso

Nos últimos anos, houve a necessidade de se buscar outros agentes oxidantes mais brandos, para ser empregados na desidrogenação do etilbenzeno, devido às diversas desvantagens do uso de oxigênio e de vapor d'água. No caso da utilização do oxigênio, as reações de craqueamento são favorecidas, formando-se produtos secundários, o que diminui a seletividade; além disso, é produzida uma mistura altamente explosiva tornando o seu emprego inviável no processo industrial e os catalisadores são de difícil obtenção. Por outro lado, o uso do vapor d'água gera um alto consumo de energia, consome etilbenzeno e estireno pelo processo de reforma a vapor e interage com o carbonato de potássio, aumentando a perda de potássio e sua desativação (CAVANI e TRIFIRÓ, 1995). A fim de aperfeiçoar o processo de desidrogenação do etilbenzeno, outros oxidantes mais brandos têm sido empregados nesta reação, como por exemplo, o óxido nitroso (N_2O), que pode ser obtido a partir da queima de fósseis e biomassa e como um produto secundário na produção de ácido nítrico. O óxido nitroso é considerado um gás estufa mais prejudicial ao planeta Terra, quando comparado ao dióxido de carbono, pois possui

um tempo de vida muito mais longo, de 150 anos (SHIJU, 2005). Desta forma, diversos estudos (KHATAMIAN et al., 2011; MACIÁ-AGULLÓ, 2005) foram conduzidos, no intuito de viabilizar o uso desse gás, constatando-se que o emprego do óxido nítrico no processo conduz a elevados valores de conversão e seletividade a estireno próximos a 90%.

2.2.5 Desidrogenação do Etilbenzeno em Reatores de Membranas

A utilização de reatores de membranas surge como uma nova proposta de tecnologia para aperfeiçoar o processo de desidrogenação do etilbenzeno para a produção do estireno. A operação é conduzida em regime autotérmico, em que em um lado da membrana ocorre a desidrogenação endotérmica e no outro, uma reação exotérmica como a hidrogenação. Os reatores de membranas, porosas ou não, têm a vantagem de: (i) deslocar o equilíbrio da reação aumentando a conversão do etilbenzeno; (ii) remover o hidrogênio produzido e (iii) operar em temperaturas mais baixas quando comparado ao processo convencional diminuindo, assim, as reações secundárias. Existem diversos tipos de membranas: membranas porosas (vidro Vycor, alumina, cerâmica ou de carbetto de silício), membranas de metal denso e não porosas (paládio e ligas de paládio) e membranas compostas (metal/aço inoxidável). Contudo, a preparação dessas membranas requer muito estudo e sua aplicação em nível industrial ainda não foi alcançada, pois a sua implementação exigiria desenvolvimentos tecnológicos que ainda encontram-se em fase de projeto (CAVANI 1995; KONG et al, 2007).

2.3 Características e Propriedades dos Catalisadores Suportados

Os catalisadores suportados são bastante empregados na indústria possuindo, em sua constituição, uma substância ativa, em geral óxidos metálicos, que são

dispersos sobre um suporte. A incorporação desses óxidos metálicos no suporte se dá através da sua reação com grupos hidroxila do óxido suporte, formando uma nova fase de óxido na superfície, que resulta na melhoria das propriedades químicas e físicas do óxido metálico suportado. O suporte catalítico, que compõe a maior parte do catalisador, tem por finalidade servir de base ou de ligante da massa ativa, possuindo baixa ou nenhuma atividade em relação à reação considerada (FIGUEIREDO, 1989). Além disso, os suportes apresentam características importantes, tais como proporcionar maior área exposta ao componente ativo, aumentar a estabilidade do catalisador e protegê-lo de venenos, além de se complexar quimicamente com a substância ativa, aumentando a atividade por unidade de área e aumentar a atividade devido à maior acessibilidade do substrato aos agentes ativos depositados no suporte poroso (CIOLA, 1981). Ao longo do tempo, diversos estudos (PEREGO, 1997; HOLTZ et al., 2008) vêm sendo realizados abordando as propriedades do suporte e o fenômeno de interação entre a fase ativa e o suporte.

2.3.1 Peneiras Moleculares Mesoporosas

O termo “peneira molecular” foi empregado pela primeira vez por McBain, em 1932, para designar os sólidos capazes de separar grupos de moléculas, em função das diferenças em forma e tamanho. Desta forma, as peneiras moleculares foram definidas como sólidos porosos que adsorvem moléculas seletivamente, atuando como verdadeiras peneiras de moléculas. Este material apresenta uma estrutura com uma vasta rede de íons oxigênio, cercados por unidades do tipo TO_4 , em que T corresponde ao átomo central do sítio tetraédrico (FLANIGEN, 1991).

As peneiras moleculares, segundo a IUPAC, podem ser classificadas de acordo com o diâmetro de poros: microporosas (< 2 nm), mesoporosas (2 a 50 nm) ou macroporosas (> 50 nm) (Figura 2.5) (SING, 1982).

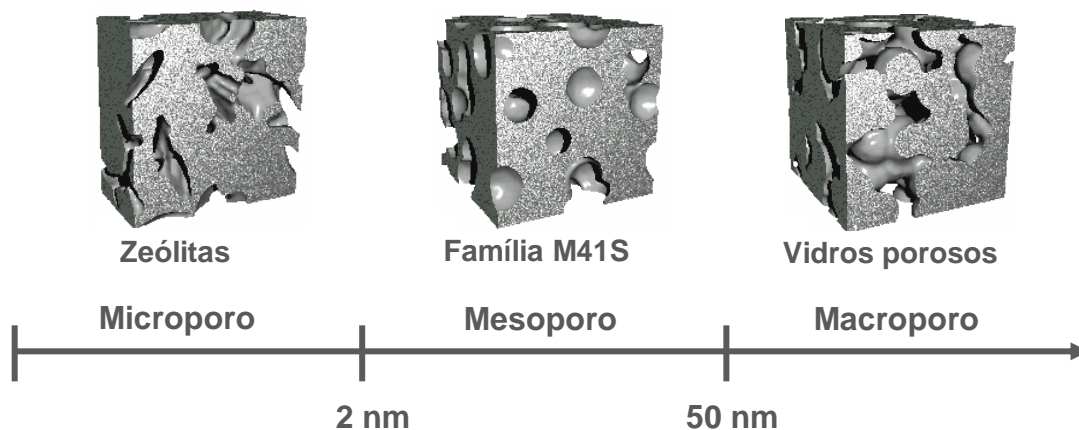


Figura 2.5. Classificação IUPAC de peneiras moleculares em função do diâmetro de poro.

A primeira classe, constituída pelas peneiras moleculares microporosas, é composta pelas zeólitas, que são aluminossilicatos cristalinos com canais e cavidades de dimensões moleculares. Esta estrutura confere, a esses materiais, propriedades de troca iônica, adsorção e catálise, que permitem o seu uso em síntese orgânica, na petroquímica e em química fina (LUNA, 2001). Todavia, suas aplicações são limitadas a processos que envolvem moléculas reagentes relativamente pequenas, devido às restrições de tamanho dos poros existentes nas zeólitas (Figura 2.6) (LUNA, 2001; WAN e ZHAO, 2007).

A partir dessa demanda, diversos centros de pesquisa direcionaram os estudos para a obtenção de sólidos com poros com tamanhos maiores. Dessa forma, surgiram as peneiras moleculares mesoporosas, capazes de atender à necessidade de remover moléculas volumosas contendo heteroátomos como enxofre, nitrogênio e oxigênio, com diâmetros cinéticos elevados, nos processos de purificação de petróleo. Além disso, esses materiais poderiam processar frações cada vez mais pesadas do petróleo, superando a dificuldade de difusão das moléculas maiores para os poros ativos das zeólitas.

Em 1992, os cientistas da *Mobil Oil Corporation* sintetizaram uma nova família de materiais mesoporosos (2 a 50 nm), denominada M41S, com essas propriedades e, portanto, capazes de solucionar os problemas de difusão nas zeólitas (ON, 2001).

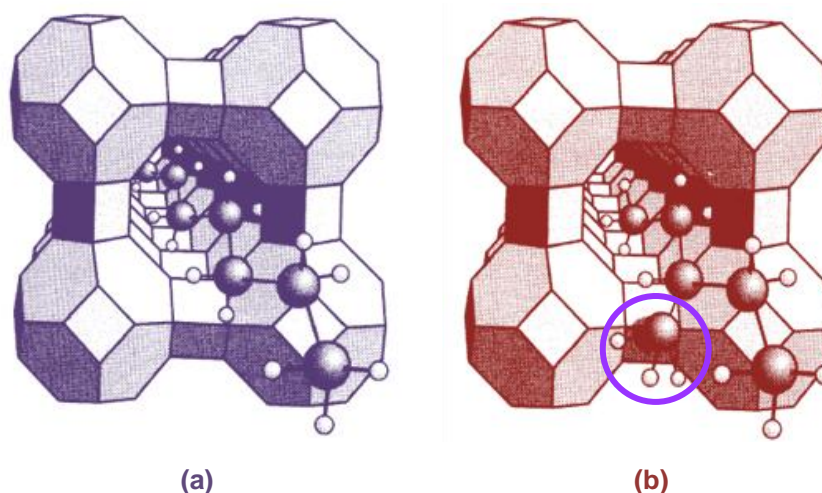


Figura 2.6. Figura ilustrativa da zeólita A na: (a) adsorção de moléculas lineares pela Zeólita A e (b) moléculas ramificadas não-adsorvidas pela Zeólita A por serem volumosas (LUNA, 2001).

A família M41S é constituída por materiais mesoporosos com diferentes arranjos do tipo: hexagonal (MCM-41), cúbico (MCM-48) e lamelar (MCM-50) (SAYARI, 1996). A MCM-41 possui estrutura espacial hexagonal com canais cilíndricos uniformes, enquanto a MCM-48 apresenta um sistema de poros cilíndricos tridimensionais com simetria cúbica e a MCM-50 possui estrutura lamelar constituída por uma camada dupla de moléculas de um tensoativo, que são separadas por paredes de sílica (Figura 2.7). Apesar de ser eficaz em catálise, devido ao sistema de canais tridimensionais que evitam o bloqueio dos poros, as condições de preparação da MCM-48 são mais restritas, quando comparadas com aquelas da MCM-41, justificando a ocorrência de poucos trabalhos na literatura abordando o primeiro material. A MCM-50 também não é muito utilizada, devido a dificuldades na sua preparação; a sua estrutura colapsa facilmente, durante o tratamento térmico sob fluxo de ar para a remoção do tensoativo. Por essas razões, dentre os membros da família M41S, o material mesoporoso MCM-41 (*Mobil Composition of Matter* N°41) tem atraído considerável atenção, nos últimos anos, por ter se mostrado como o mais promissor para aplicações em catálise. Além disso, a MCM-48 e a MCM-50 são instáveis termicamente (GRECCO, 2013; WAN e ZHAO, 2007).

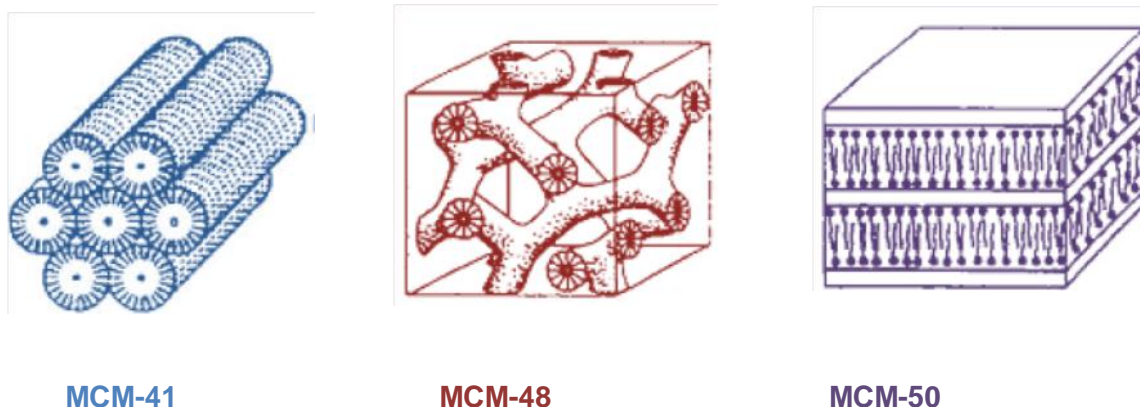


Figura 2.7. Representação da família dos materiais mesoporosos M41S (SAYARI, 1996; CORMA, 1997).

A peneira molecular MCM-41 apresenta arranjo hexagonal regular com canais uniformes e unidirecionais, com diâmetros variando entre 15 a 100 Å. Sua estrutura é semelhante a uma colméia, como observado por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 2.8), em que foi identificada a arrumação dos poros na forma geométrica espacial hexagonal (MEYNEN, 2009; SPRINGUEL-HUET, 1999). Devido à sua elevada área superficial específica, atribuída a uma estrutura porosa altamente ordenada e à alta estabilidade térmica, esses sólidos possuem alto potencial de aplicação como adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos (VELU, 2002). Além disso, a peneira molecular MCM-41, apresenta um grande número de grupos silanóis na superfície de seus canais, permitindo a incorporação de espécies reativas dos metais, através da reação com esses grupos. Metais de transição tais como níquel, cromo, ferro e outros, como por exemplo o gálio, podem ser introduzidos na estrutura da MCM-41 através da síntese direta ou por impregnação (WANG, 2002; PONOMOREVA, 2004). Esses materiais têm sido amplamente estudados por exibirem propriedades catalíticas em reações de síntese de hidrocarbonetos, como por exemplo, a produção de estireno (NESTERENKO, 2003). Dentre estes, o metal gálio, vem atraindo a atenção de diversos pesquisadores por ter se mostrado um material promissor (PONOMOREVA, 2004; OHISHI, 2005).

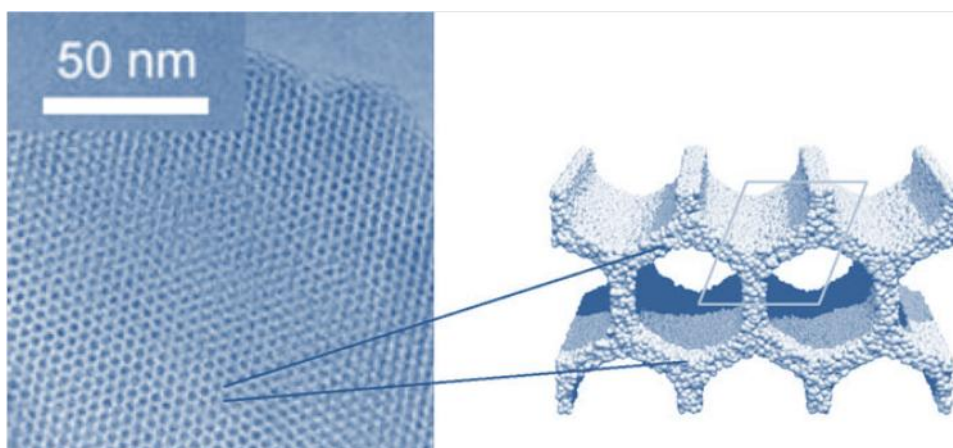


Figura 2.8. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da MCM-41 e um esquema ilustrativo dos poros hexagonais em forma de colméia (MEYNEN, 2009).

2.3.2.1 Mecanismo de formação da MCM-41

Em 1992, Beck e colaboradores propuseram dois modelos para explicar o mecanismo de formação dos materiais mesoporosos, que serviram como base para justificar uma ampla variedade de procedimentos experimentais de preparação desses materiais. Todas as sínteses desses materiais possuem em comum o emprego de um agente direcionador, uma fonte de silício e um agente mineralizante. No primeiro mecanismo designado de “Direcionamento por Cristal Líquido” (*Liquid Crystal Templating, LCT*), a fase líquido-cristalina, proveniente da mistura do agente direcionador puro com a água, é formada antes de adição das espécies de sílica. Neste método, a peneira molecular é formada a partir da organização das moléculas do surfactante no interior dos cristais líquidos, que atua como direcionador na formação da MCM-41.

De acordo com este mecanismo, iniciado pelo cristal líquido (Figura 2.9), primeiro ocorre à formação de micelas em forma de esferas, com a adição do surfactante (agente direcionador) em água. Em seguida, as micelas de surfactante

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

se agrupam formando bastões. Numa etapa posterior, os bastões micelares se auto-organizam originando uma estrutura cristalina líquida de forma hexagonal. Por fim, ocorre a incorporação dos ânions silicato, oriundos da sílica em solução, que sofrem polimerização na superfície das micelas cilíndricas dos surfactantes, formando as paredes inorgânicas em arranjo hexagonal, sob condições hidrotérmicas. Após o processo de calcinação, o surfactante é eliminado dos poros, gerando o material mesoporoso de forma hexagonal (WAN e ZHAO, 2007).

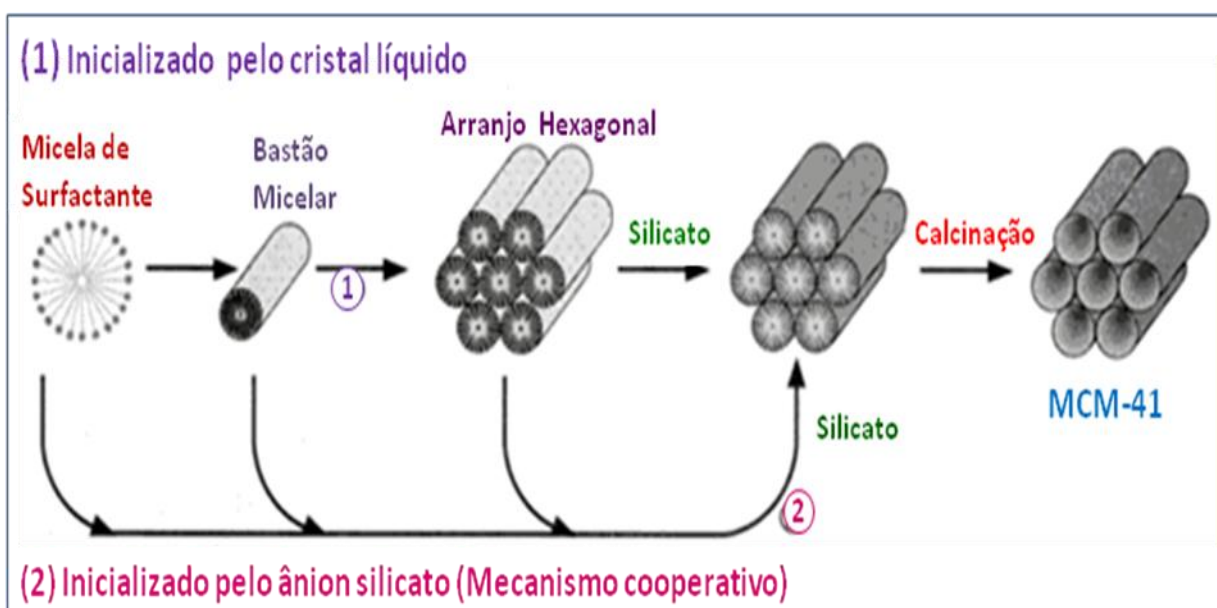


Figura 2.9. Esquema ilustrando o mecanismo de formação da estrutura hexagonal MCM-41: (1) inicializado pelo cristal líquido e (2) inicializado pelo ânion silicato (Mecanismo Cooperativo) (BECK, 1992; CORMA, 1997).

O mecanismo iniciado pelo ânion silicato, mostrado no Esquema (2) da Figura 2.9, propõe que o ordenamento em arranjo hexagonal das micelas cilíndricas de surfactantes ocorre a partir da adição das espécies de sílica. Dessa forma, somente a presença das espécies silicato influenciaria a criação das micelas tensoativas, direcionando a formação da estrutura cristalina líquida com empacotamento hexagonal. Isto seria resultado das interações entre as espécies de sílica aniônicas e as espécies catiônicas do surfactante em solução (WAN e ZHAO, 2007).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O segundo mecanismo, mostrado no Esquema (2) da Figura 2.9, é o mais aceito pelos pesquisadores, visto que foi observado, através de técnicas de caracterização, que a fase cristalina líquida não aparece inicialmente nos géis de síntese, mas no decorrer da formação da peneira molecular MCM-41. Isto ocorre por causa das repulsões eletrostáticas existentes entre as superfícies das microemulsões micelares, que estão carregadas positivamente e, conseqüentemente, impedem a sua agregação. Estas repulsões só diminuem com o surgimento das monocamadas de sílica durante o processo de síntese, sugerindo que a formação da estrutura MCM-41 é resultante do processo cooperativo entre a superfície catiônica das micelas e os precursores inorgânicos (ânions silicatos), presentes na solução (Figura 2.10) (CORMA,1997).

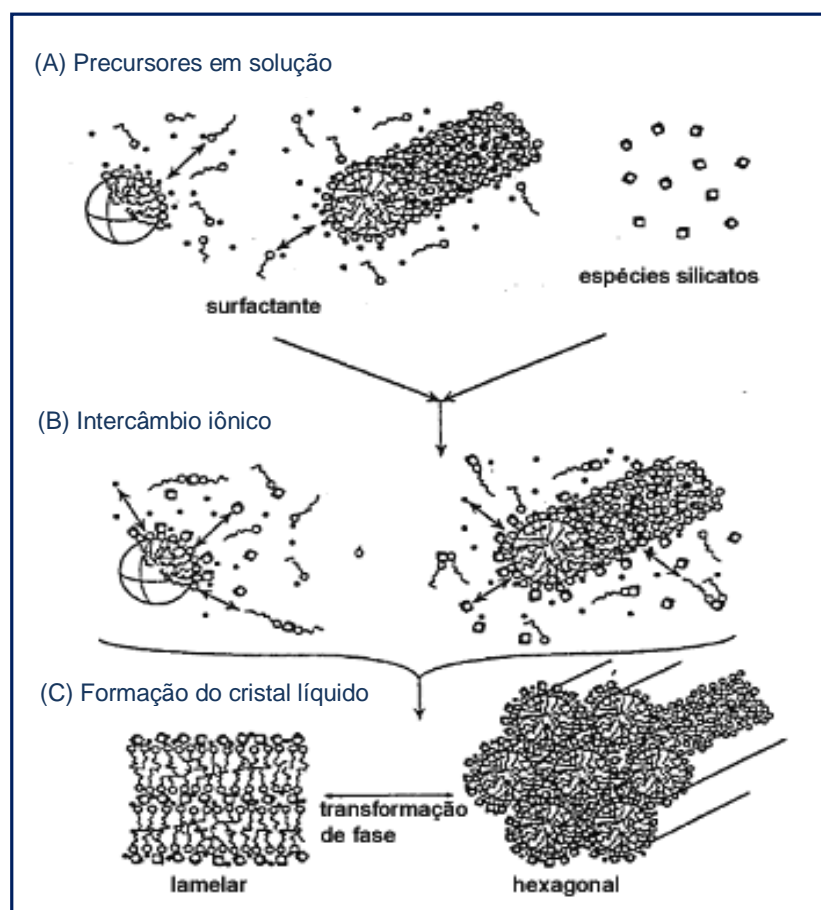


Figura 2.10. Esquema ilustrando o mecanismo cooperativo na síntese da MCM-41 (FIROUZI, 1995; CORMA, 1997).

2.3.2.2 Síntese da MCM-41

A peneira molecular MCM-41 pode ser obtida a partir de uma ampla diversidade de procedimentos, porém todos eles têm basicamente em comum a presença de um agente direcionador (surfactante), uma fonte de silício, água e um agente mineralizante. Além disso, dependendo das condições de preparação, alguns fatores podem afetar a formação desse material, tais como: a concentração dos reagentes, o tipo de surfactante, a fonte de silício empregada, a temperatura de cristalização e o pH da solução (CHEN et al., 1993).

Diversos métodos de obtenção da MCM-41 têm sido relatados na literatura, mas um procedimento básico consiste em misturar água com uma fonte de sílica e adicionar essa dispersão a uma solução alcalina de um surfactante misturada a um agente mineralizante, mantendo-os sob agitação por um tempo determinado. Durante este período a sílica é hidrolisada pela ação do agente mineralizante, que tem por função dissolvê-la, gerando os íons silicatos. Ao mesmo tempo, os grupos catiônicos do surfactante se coordenam com estes íons formando um gel, e então, o pH é ajustado entre 9 e 11. Nesta faixa de pH, ocorre a formação da estrutura mesoporosa MCM-41, pois as espécies silicato presentes em solução encontram-se propícias à cristalização. O gel formado é submetido ao tratamento hidrotérmico em autoclave de aço inoxidável revestido por teflon, sob pressão autógena em temperaturas de 100 a 140°C por um ou três dias. O método hidrotérmico é o mais usado, por formar materiais mesoporosos do tipo MCM-41 com estruturas hexagonais bem organizadas, pois induz a cristalização completa do material através do processo de nucleação, condensação e solidificação. Depois da cristalização, o sólido formado é filtrado e lavado com água deionizada e, em seguida, seco na estufa. A remoção do agente direcionador de estrutura dos poros da MCM-41 pode ser conduzida por calcinação (WAN e ZHAO, 2006).

O agente direcionador, que é um surfactante ou tensoativo, é uma molécula orgânica anfílica, composta por uma extremidade hidrofílica (solúvel em água ou solventes polares) e a outra hidrofóbica (solúvel em solventes apolares), constituída por átomos de carbono e hidrogênio de comprimento variável (Figura 2.11). O agente direcionador tem por função orientar a formação da estrutura do precursor

inorgânico que, no caso da síntese da MCM-41, é a forma cilíndrica hexagonal (PREVIDELLO et al., 2006).

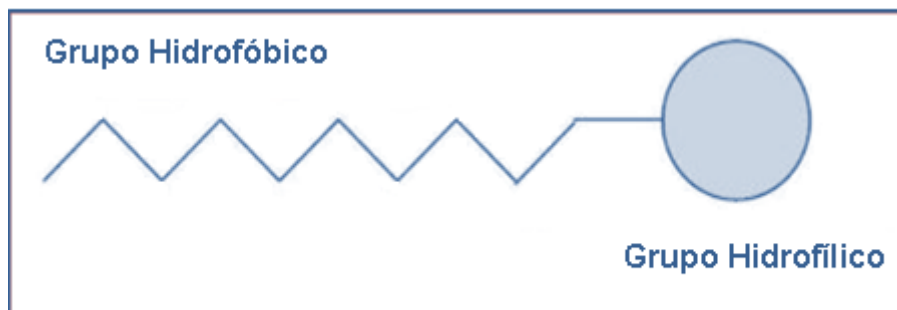


Figura 2.11. Representação gráfica do agente direcionador de estrutura.

De acordo com o grupo hidrofílico, os surfactantes podem ser classificados em iônicos, não iônicos e anfóteros. Os surfactantes iônicos são moléculas orgânicas que se dissociam em água gerando ânion ou cátion e um radical de cadeia longa formada por hidrocarbonetos. Todavia, os surfactantes não iônicos são compostos orgânicos que não se dissociam em água, ou seja, não formam íons. Por sua vez, os surfactantes anfóteros são moléculas orgânicas que apresentam comportamento de surfactante aniônico ou catiônico, conforme o pH da solução, pois possuem, na mesma cadeia, um grupo positivo e um grupo negativo (SAYARI, 1996).

Na preparação do material mesoporoso MCM-41 o surfactante mais usado é o surfactante de natureza catiônica, os sais quaternários de amônio com cadeia alquila longa, como por exemplo, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) (CORMA,1997).

2.4 Métodos de Incorporação do Metal ao Suporte

A maioria dos suportes catalíticos é considerada cataliticamente inativa. Desta forma, diversas pesquisas têm sido feitas no intuito de melhorar o potencial catalítico

dos suportes, utilizando métodos de inserção de uma fase ativa, geralmente constituída por íons de metais trivalentes, na estrutura ou na superfície dos poros. Apesar de ser um material cataliticamente inativo, a peneira molecular MCM-41 possui a habilidade de incorporar diversos grupos em sua superfície, pois apresenta uma grande quantidade de grupos silanóis reativos que podem interagir quimicamente com outras espécies. Existem diversos métodos de incorporação de espécies ativas sobre a superfície do suporte, destacando-se a impregnação, a troca iônica, a co-precipitação, a deposição-precipitação e a mistura mecânica (CHE et al., 1999).

A impregnação é um dos métodos mais empregados na síntese de catalisadores, por ser um procedimento eficaz e de fácil uso. Este método baseia-se no contato direto do suporte, por um determinado tempo, com uma solução que contém o metal, geralmente sais das espécies ativas em fase aquosa, a ser depositado no suporte. Em seguida, a suspensão formada é seca sob aquecimento até à evaporação do solvente e calcinada, a fim de decompor o sal e, assim, obter o metal disperso no suporte (CIOLA, 1981). Existem dois tipos de impregnação, a seca e a úmida. No primeiro caso, o volume da solução adicionada, que contém a fase ativa não ultrapassa o volume de poro do suporte. Por outro lado, na impregnação úmida a adição da solução, contendo a fase ativa, ultrapassa o volume de poro do suporte. Ambos os procedimentos são realizados da seguinte forma: a solução, que contém o metal a ser impregnado, é transferida para um béquer contendo certa quantidade do sólido (suporte); a suspensão formada é aquecida sob agitação a uma determinada temperatura fixa até à total evaporação do solvente; o material obtido é, então, seco em estufa e calcinado em mufla, a fim de decompor o precursor e dispersar o metal no suporte (PEREGO, 1997; PINNA, 1998).

O método de troca iônica baseia-se na substituição de grupos hidroxila ou prótons do suporte por espécies iônicas do precursor metálico (CHE et al, 1999). A co-precipitação é uma técnica de precipitação simultânea do precursor do componente ativo e o suporte (LOK, 2009). A deposição-precipitação consiste em depositar um ou mais sais solúveis do precursor metálico sobre o suporte, através da adição de uma solução, geralmente básica (JONG, 2009). O método de mistura mecânica consiste na mistura dos constituintes do componente ativo (óxidos

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

metálicos, sais ou hidróxidos) com o suporte, ambos na forma de pó, seguido de aquecimento para melhor dispersão do metal (CABRAL, 2001; CARRENO, 2008).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO III

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os reagentes usados na preparação das amostras são descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Reagentes utilizados na preparação das amostras deste trabalho.

Reagente	Composição	Marca	Pureza
Sílica	SiO ₂	Aerosil 200 Degussa	98%
Hidróxido de tetrametilamônio	(CH ₃) ₄ NOH	Sigma-Aldrich	25%
Brometo de cetiltrimetilamônio	C ₁₉ H ₄₂ NBr	Sigma-Aldrich	98%
Nitrato de ferro III nonahidratado	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Sigma-Aldrich	99,5%
Nitrato de gálio III hidratado	Ga(NO ₃) ₃ .3H ₂ O	Sigma-Aldrich	99,9%
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	Sigma-Aldrich	28%
Água destilada	H ₂ O	-	-

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

O suporte MCM-41 foi preparado utilizando o método hidrotérmico (LENSVELD et al. 2001). Após a calcinação do sólido, foram incorporados os metais ferro e gálio empregando o método de impregnação úmida, a partir de soluções de nitrato férrico e nitrato de gálio III. Foram obtidas as amostras de ferro e/ou gálio suportado(s) no material mesoporoso MCM-41. Para efeito de comparação, também foram preparados os óxidos de ferro, na fase hematita, e o óxido de gálio, nas formas alfa e beta.

3.2.1 Síntese do Suporte MCM-41

O suporte MCM-41 foi preparado com base na metodologia de síntese desenvolvida no nosso grupo de pesquisa (FERREIRA, 2008). Neste procedimento, foram dispersas 10 g de sílica Aerosil 200 em 83 mL de água destilada. Em seguida, essa suspensão foi misturada com 15,7 mL de uma solução 25% de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) e 10,5 g do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), previamente dissolvido em água destilada, mantendo-se o pH em torno de 9. A razão molar estabelecida foi 1,0 SiO₂, 0,175 CTMABr; 0,263 TMAOH e 27,4 H₂O. O sistema permaneceu sob agitação, por 2 h, em temperatura ambiente (25 °C), o que resultou na formação de um gel de cor branca. Após esta etapa, o gel foi submetido ao tratamento hidrotérmico, em autoclave de aço inoxidável revestida por teflon, a 140 °C, por 22 h. Depois desse processo, o sistema foi resfriado e o sólido formado foi separado por filtração a vácuo e lavado com água destilada; em seguida, foi seco em estufa a 90 °C, por 16 h. A remoção do agente direcionador de estrutura (CTMABr) foi realizada por calcinação do material sob fluxo de nitrogênio a 120 °C, por 1 h e, em seguida, sob fluxo de ar a 550 °C por 6 h, obtendo-se assim o suporte MCM-41. As etapas do procedimento experimental estão ilustradas na Figura 3.1.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

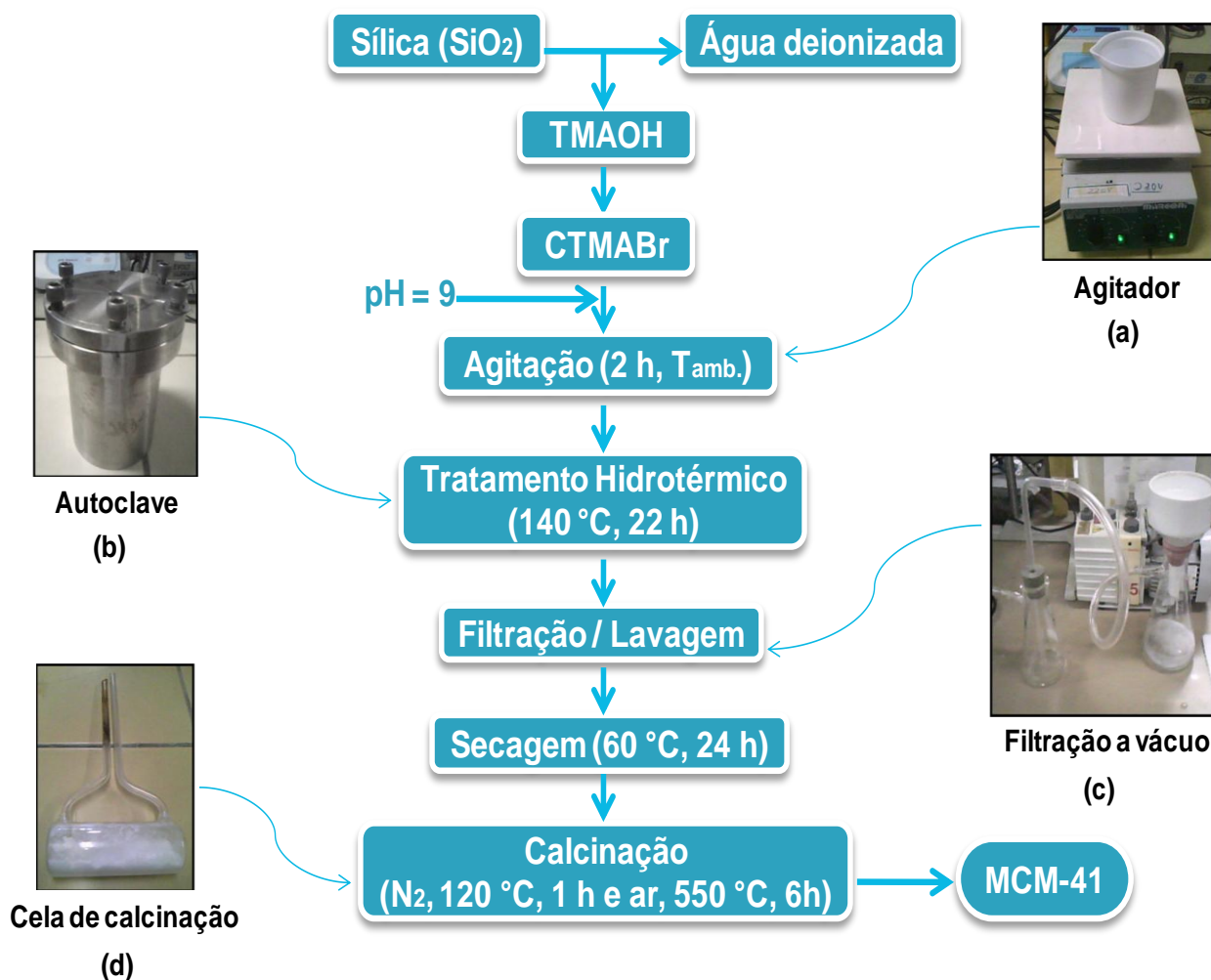


Figura 3.1. Fluxograma do procedimento de síntese do suporte MCM-41 e as imagens ilustrativas da aparelhagem utilizada na preparação: (a) agitador; (b) autoclave; (c) filtração a vácuo e (d) cela de calcinação.

3.2.2 Impregnação do Suporte MCM-41 com os Metais Ferro e/ou Gálio

Foram preparados catalisadores com os teores do metal de 0,0008 e 0,0045 molar, empregando o método da impregnação úmida. Utilizando essa metodologia como referência, a incorporação do metal no suporte (MCM-41) foi conduzida tomando-se parte da amostra (5 g de MCM-41) e dispersando-a em soluções de

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

nitrito de ferro e nitrito de gálio III, com concentrações adequadas ($5,2 \cdot 10^{-2}$ e $2,9 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹), para obter sólidos com 0,0008 e 0,0045 molar.

Inicialmente, determinou-se o volume de poros da MCM-41, através do método descrito a seguir: em um béquer contendo 5 g da amostra adicionou-se, com o uso de uma bureta, o volume de água necessário para formar uma lama; o volume gasto (5,08 mL) correspondeu ao volume de poros da MCM-41 (SALAMA, 2006). Em seguida, adicionou-se à massa da MCM-41 três vezes o volume de água correspondente ao volume de poros do sólido. Após a adição de água destilada, foram adicionados 0,3232 e 1,8180 g de nitrito de ferro III, respectivamente. Posteriormente, os sistemas permaneceram sob agitação, a 70 °C, até a completa evaporação da água no sistema. Ao final desse período, os sólidos foram secos em estufa a 70 °C, durante 24 h e calcinados a 550 °C, sob fluxo de ar (100 mLmin⁻¹), por 4 h (SHEN, 2008, 2009), obtendo-se, assim, as Amostras 8Fe/MCM e 45Fe/MCM.

Na preparação dos catalisadores contendo gálio, seguiu-se o mesmo procedimento anterior, mudando-se apenas o valor das massas (0,2046 e 1,1508 g) do nitrito de gálio III para produzir sólidos com concentrações de 0,0008 e 0,0045 molar, respectivamente. As amostras obtidas foram identificadas como 8Ga/MCM e 45Ga/MCM.

Os catalisadores bimetálicos foram sintetizados empregando-se massas dos sais correspondentes à metade daquelas utilizadas nos catalisadores monometálicos. A Figura 3.2 mostra as etapas envolvidas na síntese dos catalisadores.

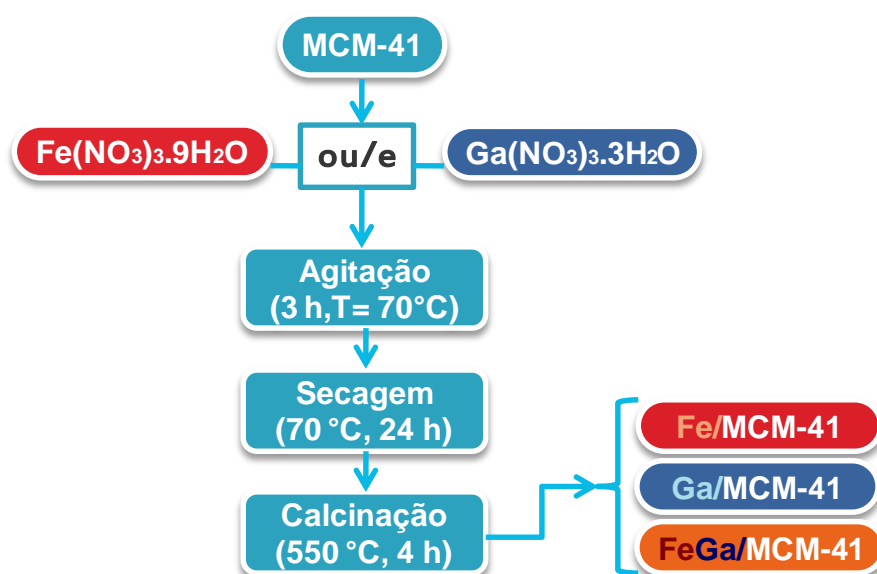


Figura 3.2. Fluxograma do procedimento de impregnação do suporte MCM-41 com os metais ferro e gálio.

3.2.3 Síntese do Óxido de Ferro e Óxido de Gálio

3.2.3.1 Preparação do Óxido de Ferro na Fase Hematita

A amostra de óxido de ferro na fase hematita (α -Fe₂O₃) foi preparada a partir da hidrólise simultânea de uma solução 0,25 mol.L⁻¹ (101,0 g) de nitrato férrico (Fe(NO₃)₃.9H₂O), com 250 mL de uma solução 25 % de hidróxido de amônio, através de bomba peristáltica, sob agitação magnética. Após a adição completa dos reagentes, a solução permaneceu sob agitação durante 30 min e o pH final foi ajustado para 11. Em seguida, o sistema foi centrifugado (2000 rpm, 5 min). O gel obtido foi lavado com água até à completa remoção dos íons nitrato, a fim de obter a hematita. O hidrogel obtido foi seco em estufa a 120 °C, durante 12 h. O sólido foi

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

moído e peneirado em 100 mesh. Em seguida, ele foi seco em estufa a 120 °C, durante 12 h e aquecido (25° C.min⁻¹), sob fluxo de ar (100 mL.min⁻¹) até 550 °C, permanecendo nesta temperatura por 3 h. As etapas envolvidas na preparação do óxido de ferro estão esquematizadas no fluxograma da Figura 3.3 (RAMOS et al., 2008; SANTOS et al., 2008).

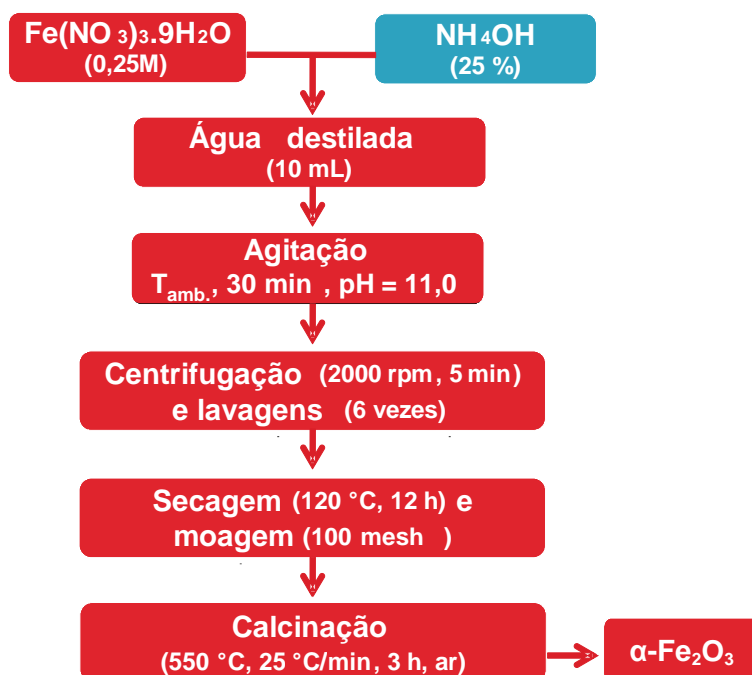


Figura 3.3. Fluxograma do procedimento de síntese do óxido de ferro.

3.2.3.2 Preparação do Óxido de Gálio na Fase Alfa

A amostra de óxido de gálio na fase alfa ($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$) foi sintetizada adicionando-se, simultaneamente, as soluções de nitrato de gálio e hidróxido de amônio através de uma bomba peristáltica, sob agitação magnética, à temperatura ambiente. Em seguida, o gel obtido foi seco a 120 °C, por 12 h e aquecido (10 °C.min⁻¹), sob fluxo

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

de ar ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) até $550 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura durante 6 h, (ZHENG, 2005). Este procedimento está ilustrado no fluxograma da Figura 3.4.

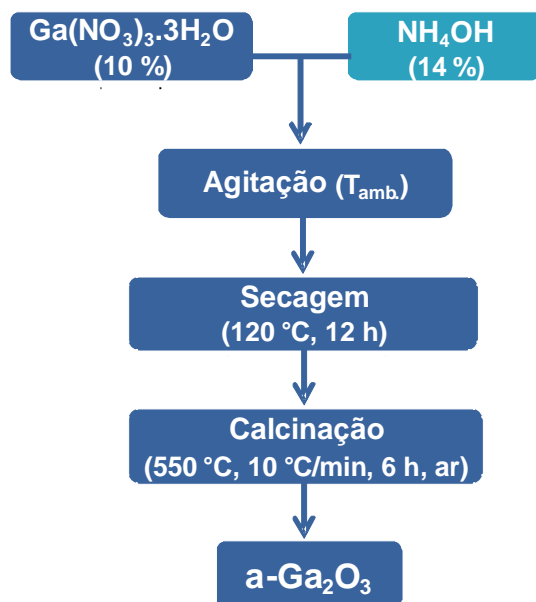


Figura 3.4. Fluxograma do procedimento de síntese do óxido de gálio na fase alfa ($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$).

3.2.3.3 Preparação do Óxido de Gálio na Fase Beta

A amostra de óxido de gálio na forma beta ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) foi preparada por decomposição térmica de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que foi aquecido, a $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até $600 \text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de ar ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), mantendo-se nessa temperatura por 6 h (ZHENG, 2005). A Figura 3.5 mostra um diagrama representativo do procedimento de síntese.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

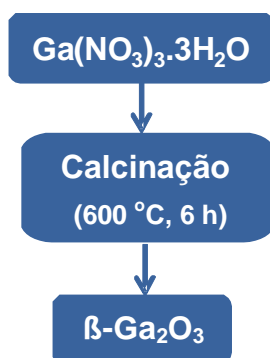


Figura 3.5. Fluxograma do procedimento de síntese do óxido de gálio na fase beta ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$).

Os catalisadores obtidos foram identificados por sua fórmula química ou por letras e números, que representam as concentrações do metal no suporte, como mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Relação das amostras obtidas e os nomes usados para identificá-las.

Catalisador	Concentração do metal no suporte	Nome da
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$	-	$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	-	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
MCM-41	-	MCM
0,0008Fe/MCM-41	0,0008 molar de ferro	8Fe/MCM
0,0045Fe/MCM-41	0,0045 molar de ferro	45Fe/MCM
0,0008Ga/MCM-41	0,0008 molar de gálio	8Ga/MCM
0,0045Ga/MCM-41	0,0045 molar de gálio	45Ga/MCM
0,0008FeGa/MCM-41	0,0004 molar de ferro e 0,0004 molar de gálio	8FeGa/MCM
0,0045FeGa/MCM-41	0,00225 molar de ferro e 0,00225 molar de gálio	45FeGa/MCM

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os métodos e técnicas de caracterização físico-química dos catalisadores são essenciais para a determinação de medidas quantitativas e qualitativas das propriedades texturais e estruturais do catalisador, sendo estas de fundamental importância na avaliação da sua eficiência durante o processo de reação catalítica.

Os materiais sintetizados foram caracterizados por termogravimetria (TG), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise química por fluorescência de raios X, difração de raios X (DRX), medida de área superficial específica e porosidade, por adsorção e dessorção de nitrogênio, redução termoprogramada (TPR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.3.1 Termogravimetria

A análise térmica é designada como um grupo de técnicas que medem uma determinada propriedade física da amostra e/ou de seus respectivos produtos de reação em função da temperatura controlada. As técnicas térmicas mais aplicadas no campo da catálise são: termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A termogravimetria (TG) é um método termoanalítico que se baseia na perda ou ganho de massa de uma amostra durante o processo de aquecimento com temperatura programada. Através desta técnica, pode-se acompanhar as transformações térmicas ocorridas na massa da amostra, à medida que a temperatura aumenta, indicando as mudanças de fases que estão ocorrendo no sólido. Além disso, pode-se determinar a temperatura na qual os sólidos apresentam estabilidade térmica, estimar o teor percentual de água fisissorvida e quimissorvida e monitorar a decomposição dos sólidos. Os resultados da análise são mostrados na

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

curva termogravimétrica, onde se registra a variação de perda de massa da amostra, em função da temperatura (MACKENZIE, 1984; SCHMAL, 2011).

Neste trabalho, foram realizados experimentos de termogravimetria a fim de acompanhar a formação dos óxidos metálicos (ferro e gálio) e da estrutura mesoporosa MCM-41, a partir dos respectivos precursores e, também, estabelecer a temperatura mais adequada para a obtenção das fases desejadas.

As curvas de termogravimetria (TG) dos precursores dos catalisadores foram obtidas em um aparelho Thermogravimetric Analyser Shimadzu TGA-50. Pesou-se 50 mg da amostra que foi acondicionada em um porta-amostra. Em seguida, aqueceu-se ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) a amostra, sob fluxo de ar sintético ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), desde a temperatura ambiente até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho é um método analítico espectroscópico, baseado na interação de radiação eletromagnética com o movimento de vibração dos átomos em uma molécula, originando espectros de absorção, proveniente da transição entre dois níveis vibracionais da molécula no estado eletrônico fundamental. Além disso, à medida que a radiação eletromagnética interage com uma molécula, a absorção da radiação em frequências de infravermelho só vai ocorrer se existir variação do momento dipolar elétrico da molécula com o movimento vibracional, tornando possível interpretá-lo experimentalmente. No espectro de infravermelho, a frequência de vibração está relacionada com a presença de grupos funcionais na molécula, o que auxilia na identificação de substâncias, pois cada composto químico apresenta frequências de vibrações específicas (FIGUEREDO, 1989; NIEMANTSVERDRIET, 2007).

A espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) surgiu como consequência de diversos aperfeiçoamentos nos espectrômetros de infravermelho, que até então eram fundamentados em princípios dispersivos e uso

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

de primas ou grades de difração. Os elementos dispersivos apresentam fraca potência de radiação infravermelha que, conseqüentemente, prejudicam sua medição. Por isso, estes elementos foram substituídos pelo interferômetro de Michelson, que mede comprimentos de onda com muita precisão, associado ao método matemático da transformada de Fourier. Portanto, o espectrômetro no infravermelho com transformada de Fourier é composto por um interferômetro do tipo Michelson, que produz um interferograma a partir do cálculo da transformada de Fourier, dando origem ao espectrograma, que é uma curva de transmitância versus número de onda. Este modelo melhorou a qualidade dos espectros de infravermelho e diminuiu o tempo de análise. Além disso, essa técnica aperfeiçoada apresenta outras características, tais como ser um método direto e não destrutivo e identificar uma ampla faixa de compostos orgânicos e inorgânicos, além de ser aplicável a amostras sólidas, líquidas e gasosas e ser totalmente automatizado. A radiação infravermelha está situada numa faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , região compreendida entre o visível e o microondas (SCHMAL, 2011; STUART, 2004).

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , em um espectrofotômetro modelo Perkin-Elmer Spectrum One, usando as amostras sob a forma de pastilhas, que foram preparadas por mistura mecânica com brometo de potássio de pureza espectroscópica. Esta técnica foi utilizada, no presente trabalho, a fim de determinar os grupos funcionais presentes no catalisador.

3.3.3 Análise Química por Fluorescência de Raios X

A quantidade de ferro e gálio presente nos catalisadores foi determinada por fluorescência de raios X. Este método analítico baseia-se na medição dos raios X específicos emitidos pelos elementos químicos contidos na amostra em análise, quando esta é excitada pela incidência de radiação eletromagnética (JENKINS et al., 1981).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nessa técnica os raios X, provenientes de uma fonte radioativa, excitam os átomos da amostra e os elétrons próximos ao núcleo são ejetados, gerando vacâncias. Estas são ocupadas, no mesmo instante, por elétrons dos níveis mais externos, resultando na emissão de fótons X, característicos de cada elemento permitindo, assim, a identificação dos elementos presentes na amostra (NIEMANTSVERDIET, 2007).

As análises químicas dos catalisadores foram conduzidas em um equipamento de fluorescência de raios X, modelo S2 Picofox da Bruker, com fonte de raios X monocromática, operando sob vácuo. Inicialmente foi realizado o procedimento de abertura das amostras, que consiste em aquecer 0,01 g do sólido em 10 mL de ácido clorídrico concentrado, sob refluxo, até a temperatura de ebulição, mantendo-se o sistema nesta temperatura por 10 min ou até à completa dissolução da amostra. Após esta etapa, a solução foi resfriada até à temperatura ambiente e, em seguida, transferida para um balão volumétrico e avolumada para 50 mL com água destilada. Posteriormente, foi determinada a concentração dos metais no espectrômetro.

3.3.4 Difração de Raios X

Os raios X são formados por radiações eletromagnéticas de comprimento de onda de 1 Å (ou 10^{-10} m), da mesma ordem de grandeza das ligações entre os átomos da rede cristalina. Desta forma, é possível obter informações sobre a estrutura dos sólidos, quando este material difrata a radiação incidente (FIGUEREDO, 1989).

A técnica de difração de raios X está baseada no fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética e os elétrons dos átomos que compõe o cristal, resultando no espalhamento do feixe incidente de raios X, que gera interferência construtiva dos raios X espalhados por planos, oriundo de vários átomos. Esta interferência ocorre em razão das distâncias das ondas espalhadas serem da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda de radiação incidente. Isto é

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

a condição necessária para medir os espaçamentos entre os planos da rede do cristal, correspondente ao ângulo de Bragg, que são formados a partir dos feixes incidentes e difratados pelos planos cristalinos. Dessa forma, pode-se utilizar a Lei de Bragg, mostrada na Equação 7, em que λ representa o comprimento de onda da radiação incidente; n é a ordem de difração (geralmente, $n= 1$, pois é a primeira franja de interferência construtiva); d corresponde à distância interplanar na família de planos hkl (índices de Miller) do cristal e 2θ se refere ao ângulo de Bragg, que é ângulo de incidência dos raios X entre os planos cristalinos, medido entre o feixe difratado e o feixe transmitido (NIEMANTSVERDRIET, 2007).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (7)$$

O uso da técnica de difração de raios X, juntamente com a aplicação matemática da lei de Bragg, permite a identificação e a análise quantitativa das fases cristalinas do sólido analisado e a determinação do grau de cristalinidade e dos parâmetros da cela unitária.

Neste trabalho, o suporte foi caracterizado por difração de raios X para identificar as fases formadas no sólido. Os experimentos foram realizados em um equipamento Shimadzu, modelo XDR-600, utilizando-se a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54060\text{\AA}$), filtro de níquel, tensão de 40 KV e corrente de 30 mA, com velocidade de varredura no goniômetro de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ e registrados no intervalo de $2\theta= 1-10^\circ$ e/ou $10^\circ- 80^\circ$. As amostras foram acondicionadas em um porta-amostra de vidro e submetida às análises. Os difratogramas foram comparados e interpretados através do banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

3.3.5 Medidas de Área Superficial Específica e da Porosidade

O método de adsorção e dessorção de gás são usados como medida na

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

determinação das propriedades texturais dos sólidos, tais como, área superficial específica, porosidade, volume e distribuição de tamanho de poros.

A adsorção é um fenômeno em que as moléculas de um fluido (adsorvato) se aderem espontaneamente sobre a superfície de um sólido (adsorvente). A dessorção é o processo inverso, em que as moléculas presentes na superfície sólida são eliminadas. As forças de adsorção de moléculas podem ser de natureza química ou física. A adsorção física ou fisissorção é um fenômeno físico e reversível, que apresenta fraca interação (forças de van der Waals) entre o adsorvente e o adsorvato, dando origem à formação de várias camadas de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. Por outro lado, a adsorção química ou quimissorção é irreversível e apresenta forte interação (geralmente ligações covalentes) entre a molécula adsorvida e a superfície sólida; por isso, neste caso, só ocorre a formação de uma só camada na superfície do adsorvente (CIOLA, 1981; SCHMAL, 2011).

A quantificação do adsorvato presente na superfície do sólido é obtida através das isotermas de adsorção, que relacionam a quantidade de gás adsorvido ou dessorvido, por unidade de massa do sólido, em função da pressão parcial do gás P/P_0 , em uma dada temperatura constante. As isotermas apresentam formas características, de acordo com a porosidade do sólido, permitindo assim, a sua classificação em seis tipos distintos: I, II, III, IV, V e VI. Além disso, tomando como base a adsorção física do gás, pode-se aplicar o método matemático BET, desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller, para determinar a área superficial específica do sólido. A medição consiste em fisissorver o gás e determinar a quantidade de moléculas necessária para cobrir totalmente a superfície do sólido, com uma monocamada de adsorvato. A adsorção e dessorção também são usadas para calcular o diâmetro e a distribuição do tamanho de poros de um sólido, baseado no modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (CIOLA, 1981; FIGUEREDO, 1989).

As medidas de área superficial específica e de porosidade foram realizadas em um aparelho Micromeritics, modelo ASAP 2020. Utilizou-se aproximadamente uma massa de 0,30 g da amostra, que foi acondicionada em uma cela de vidro, previamente evacuada até 10 μmHg e depois aquecida ($10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), sob fluxo de nitrogênio ($60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) até $200\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo por 30 min nesta temperatura, a

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

fim de remover umidade e outros compostos voláteis na amostra. Após esta primeira etapa, pesou-se novamente a amostra, que foi submetida a uma segunda etapa de limpeza sob vácuo (1 μmHg). Em seguida, imergiu-se a cela (contendo a amostra) em nitrogênio líquido e efetuou-se a análise. Empregou-se o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para calcular a área superficial específica e o modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) para calcular a distribuição de tamanho de poros.

3.3.6 Redução Termoprogramada

A técnica de redução à temperatura programada (TPR) baseia-se no acompanhamento do consumo de um gás redutor, geralmente hidrogênio, enquanto a temperatura é aumentada de maneira programada. O consumo de hidrogênio pelo sólido, que corresponde à taxa de redução, é quantificado usando um detetor de condutividade térmica.

Os resultados da análise apresentam-se sob a forma de gráficos, onde são registrados os picos de redução, que indicam o consumo de hidrogênio a cada mudança de temperatura. Nos perfis de TPR, podem aparecer um ou mais picos, representando diferentes processos de redução, que envolvem uma ou mais espécies químicas. A área do pico permite o cálculo da concentração de cada espécie química presente na amostra e a posição do pico, em uma dada temperatura, está associada à natureza química de cada espécie. Desta forma, pode-se obter informações importantes através do perfil de redução, tais como: o estado de oxidação dos metais, as interações entre a fase ativa e o suporte, o grau de redução e a produção de ligas metálicas em catalisadores bimetálicos permitindo, assim, o estudo do sólido, em um ambiente próximo àquele das condições reacionais.

Os perfis de redução das amostras foram obtidos através de experimentos de redução à temperatura programada em um aparelho Micromeritics, modelo TPD/TPR 2900. As amostras (0,25 g) foram previamente aquecidas ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sob

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

fluxo de nitrogênio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a $160 \text{ }^\circ\text{C}$, por 30 min, a fim de remover a umidade e as impurezas da superfície. Após o pré-tratamento, as amostras foram aquecidas ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), desde a temperatura ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de uma mistura de 5 % H_2/N_2 ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) gera imagens de alta ampliação (até 20000 vezes) e resolução (2 a 5 nm) das camadas próximas à superfície de um sólido, tornando-se perceptível ao olho humano. As imagens produzidas pelo MEV apresentam aspecto tridimensional, devido à elevada profundidade de foco (0,1 mm), permitindo a identificação morfológica de cada material e uma noção do tamanho de partículas (SCHMAL, 2011).

A obtenção de imagens no MEV resulta das interações entre o feixe de elétrons primário e as camadas superficiais do sólido em análise. Estas interações causam espalhamento e emissão de diversos tipos de radiação. Entre eles, os mais importantes nas análises do MEV, são os elétrons secundários, elétrons retroespalhados e os raios X característicos. Os elétrons secundários fornecem informações sobre topografia da superfície e morfologia do sólido, enquanto os elétrons retroespalhados geram informações sobre a composição de um material. Os raios X característicos permitem identificar os elementos químicos presentes na amostra, através da utilização do detector de energia dispersiva de raios X (EDS) acoplados ao microscópio.

A técnica de EDS baseia-se na medição dos raios X característicos emitidos pela amostra, quando se incide o feixe de elétrons. Neste processo, os elétrons da camada mais interna do átomo são ejetados, criando vacâncias que são ocupadas por elétrons de uma camada mais externa. A diferença de energia na transição entre os níveis energéticos do átomo, do nível mais externo para o nível mais interno, equivale aos raios X característicos específicos de cada elemento. Entretanto, é

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

importante salientar que a microanálise de raios X com energia dispersiva (EDS) não pode ser considerada uma técnica quantitativa precisa, pois só permite analisar uma dada área da amostra. Além disso, pode ocorrer absorção de raios X pela própria amostra, ou seja, ao invés da amostra emitir os raios X característicos, vai absorvê-los e, conseqüentemente, dificultará o seu estudo (SCHMAL, 2011).

Neste trabalho, as amostras foram caracterizadas por um equipamento de microanálise de raios X com energia dispersiva acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (EDS-MEV), com a finalidade de observar o tamanho e a morfologia das partículas. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JSM 66102 V acoplado a um aparelho de microanálise de raios X com energia dispersiva (EDS) modelo X-Max Oxiford Instruments 20 mm². As amostras sólidas foram colocadas no suporte de fibra de carbono e submetidas à análise.

CAPÍTULO I V

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Termogravimetria

Os perfis das curvas de termogravimetria (TG) e da derivada da curva de termogravimetria (DTG) da Amostra MCM-41, antes da calcinação) são mostrados na Figura 4.1. Foram observadas três regiões de perda de massa, melhor identificadas nas curvas da derivada da curva de termogravimetria. A primeira região, na faixa de 25 a 133°C, apresentou uma perda de massa correspondente a 6,7%, referente à dessorção de água fisissorvida. Na segunda região, entre 133 a 386°C, houve uma perda de massa de 44,06%, atribuída à decomposição do agente direcionador de estrutura (CTMABr) (ARAÚJO e JARONIEC, 2000). A terceira e última região, no intervalo de 386 a 513°C, a perda de massa foi de 1,13%, estando associada à remoção residual do íon CTMA⁺ e à perda de água devido à condensação dos grupos silanóis (KRUK et al., 2000).

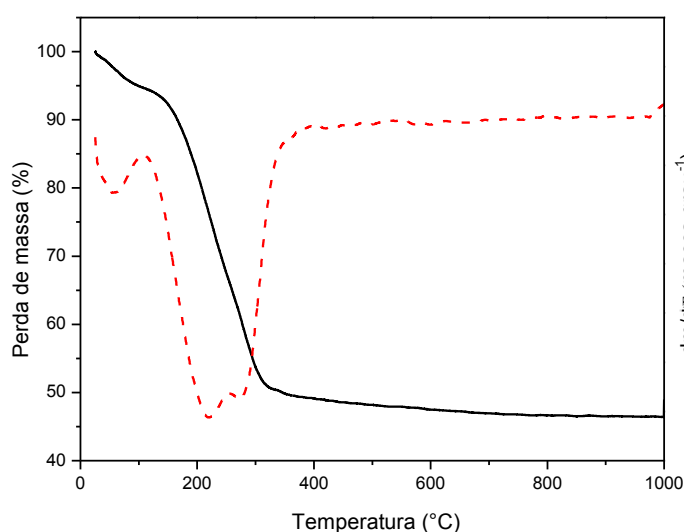


Figura 4.1. Curva de TG (-) e DTG (--) da Amostra MCM-41 (antes da calcinação).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 4.2 (a) e (b) são apresentados as curvas termogravimétricas e as respectivas curvas da derivada das curvas termogravimétricas dos precursores dos óxidos de ferro e de gálio, na forma alfa. A formação do óxido de ferro é acompanhada de perda de massa na faixa de 28 a 370 °C (Figura 17 (a)). A primeira região, de 28 a 100 °C, está associada à saída de compostos voláteis e a segunda região, de 100 a 370 °C é atribuída à saída de água adsorvida no sólido e, conseqüente, cristalização da hematita (SANTOS et al., 2008). No caso da curva do precursor do óxido de gálio, observou-se uma perda de massa em dois estágios. O intervalo de 26 a 90°C refere-se à saída de compostos voláteis e a região, de 90°C a 310 °C, está associada à formação do óxido de gálio (GIRIJA et. al., 2013), como mostra a Figura 17 (b). Em temperaturas superiores a 310°C, não foram observados eventos térmicos, indicando a estabilidade da estrutura formada.

Analisando as curvas de TG e DTG das amostras de ferro e/ou gálio suportado na MCM-41, mostradas na Figura 4.3, notou-se que os sólidos com mesma concentração do metal exibiram perfis similares de TG e DTG, independente da sua natureza. A Tabela 4.1 mostra as perdas de massa, observadas em cada caso, em

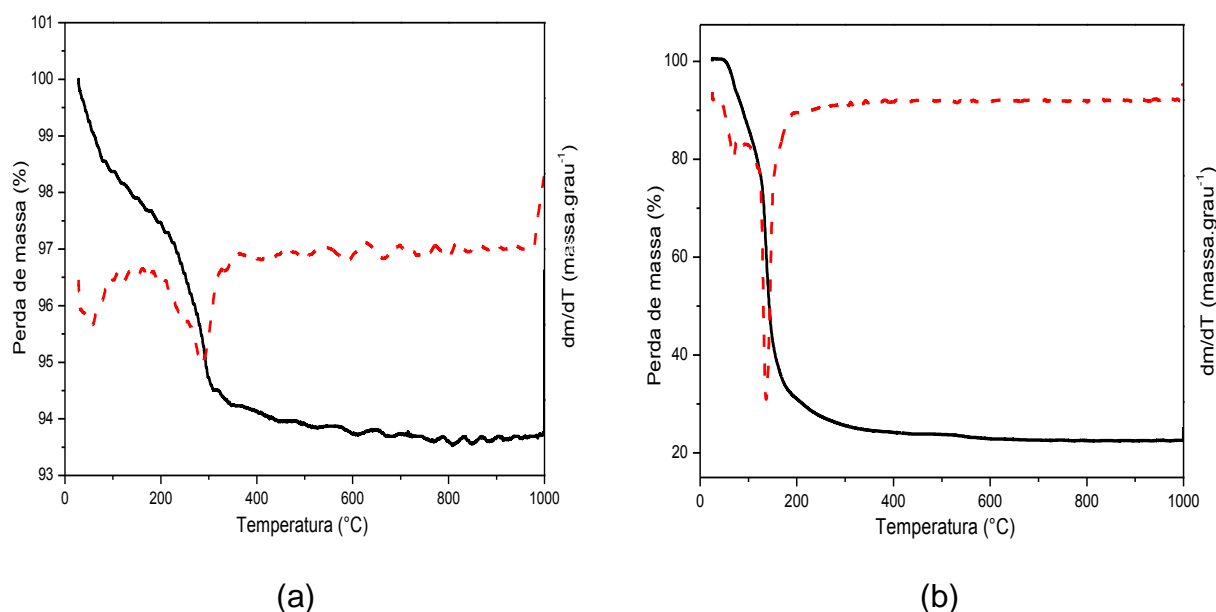


Figura 4.2. Perfis de termogravimetria (-) e da derivada das curvas termogravimétrica (--) dos precursores de (a) óxido de ferro e de (b) óxido de gálio na forma alfa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

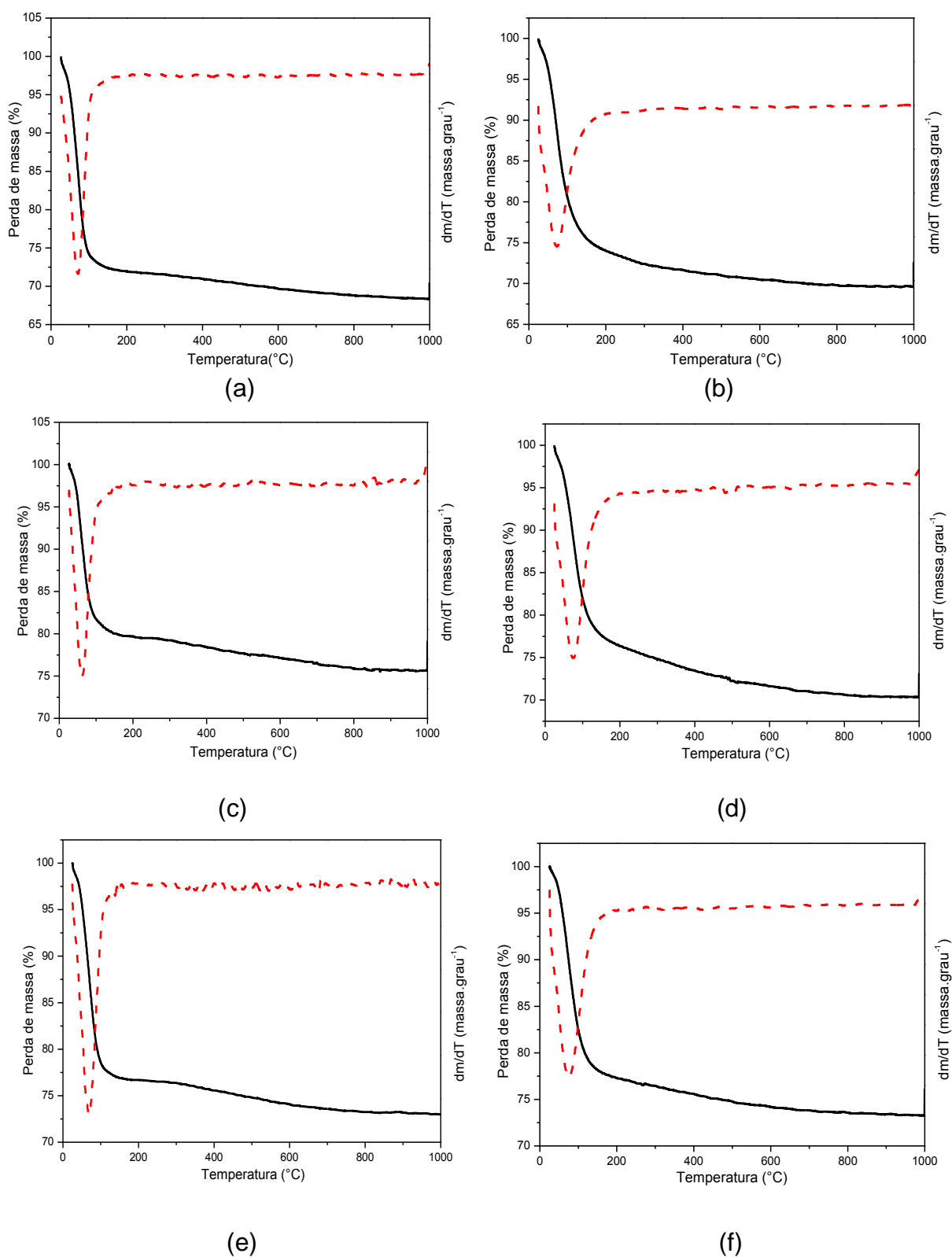


Figura 4.3. Perfis de termogravimetria (-) e da derivada das curvas de termogravimetria (--) das Amostras: (a) 8Fe/MCM; (b) 45Fe/MCM; (c) 8Ga/MCM; (d) 45Ga/MCM; (e) 8FeGa/MCM; (f) 45FeGa/MCM. Os números 8 e 45 representam as concentrações de 8×10^{-4} e 45×10^{-4} molar do metal, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

suas respectivas faixas de temperatura. As amostras de ferro e/ou gálio suportada em MCM-41, na concentração 8×10^{-4} molar do metal (8Fe/MCM, 8Ga/MCM e 8FeGa/MCM), apresentaram perdas de massa da ordem de 20 a 30%, na faixa de 26 a 156 °C, como mostra a Tabela 4.1. Pode-se observar que o sólido isento de gálio mostrou a perda de massa mais acentuada, enquanto aquele contendo ferro e gálio, apresentou a perda mais baixa. Um comportamento similar foi observado com as demais amostras, na faixa de 25 a 190 °C. Entretanto, neste caso, o sólido isento de ferro mostrou a perda de massa mais baixa (Tabela 2). Além disso, observou-se que todas as amostras apresentaram perda de massa em um único estágio, que pode estar associada à dessorção de água dos sólidos, em baixas temperaturas e à remoção de água resultante da desidratação dos sais de ferro e/ou gálio, juntamente com a decomposição térmica do nitrato de ferro e/ou de gálio (VO et al, 2009; ZHANG et al., 2005).

Tabela 4.1. Perdas de massa e suas correspondentes faixas de temperaturas das amostras de ferro e/ou gálio suportado em MCM-41. Os números 8 e 45 representam as concentrações de 8×10^{-4} e 45×10^{-4} molar do metal, respectivamente.

Amostras	Faixas de Temperatura (°C)	Perdas de Massa (%)
8Fe/MCM	26 - 156	27,28
8Ga/MCM	26 - 156	23,13
8FeGa/MCM	26 - 156	20,01
45Fe/MCM	25 -190	25,79
45Ga/MCM	25 -190	22,58
45FeGa/MCM	25 -190	23,30

De acordo com a Tabela 4.1, os sólidos isentos de gálio (Amostras 8Fe/MCM e 45Fe/MCM) apresentaram as maiores perdas de massa, o que provavelmente está associado às propriedades hidrofílicas do material, ou seja, eles apresentam forte

RESULTADOS E DISCUSSÃO

interação com a água, através da ligação íon-dipolo ou dipolo-dipolo e, portanto, possuem teores mais elevados de água. Por outro lado, os compostos hidrofóbicos possuem fraca interação com a água. Neste caso, essas amostras retêm menores percentuais de água e, então, apresentam menores perdas de massa. Desta forma, a interação entre as espécies ferro e os grupos silanóis da MCM-41 interferem na condensação dos grupos silanóis, elevando o caráter hidrofílico na superfície do sólido, visto que existem diferentes interações entre as ligações Si-O-H, Si-O-Si e Fe-O-Fe (ATCHUDANA, 2012; COSTA et al., 2008; KHALI et al., 2012).

4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

As análises das amostras por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram conduzidas para observar a saída do agente direcionador de estrutura (CTMABr) dos poros do material mesoporoso MCM-41. O desaparecimento dessas bandas nos espectros dos sólidos, após calcinação, indica que o agente direcionador, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), foi eliminado da MCM-41, confirmando a eficácia do método de síntese utilizado.

A Figura 4.4 mostra os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do suporte MCM-41, antes e após a calcinação. Antes da calcinação, a MCM-41, por ser higroscópica, possui um elevado número de grupamentos silanóis, que são sempre detectados nos espectros de infravermelho, através de uma banda larga ($3250-3750\text{ cm}^{-1}$), região em que também ocorre a absorção relativa ao grupo OH da água (NESTERENKO et al. 2003). Pode-se notar, ainda, bandas de absorção na faixa de 2850 e 2920 cm^{-1} , referentes ao estiramento C-H dos grupos CH_2 e CH_3 do agente direcionador de estrutura (CTMA^+) (OLIVEIRA e RANGEL, 2005). Além disso, o espectro da amostra apresentou uma banda em 1500 cm^{-1} , atribuída à deformação do íon CTMA^+ e, em 900 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico da ligação CH_3-N^+ do agrupamento polar do CTMA^+ (SILVERSTEIN, 1979). A banda vibracional em 1650 cm^{-1} refere-se à deformação

RESULTADOS E DISCUSSÃO

angular H-O-H da água. Na região de baixa frequência, há uma banda fraca em 700 cm^{-1} , correspondente à deformação angular simétrica fora do plano de ligação N-H (BATTISHA, 2006; COSTA et al., 2008). Nota-se, ainda, bandas em 1000 a 1200 cm^{-1} , atribuídas às vibrações das ligações Si-O-Si do tetraedro SiO_4 , proveniente da sílica condensada. A banda vibracional em 1300 cm^{-1} refere-se ao estiramento assimétrico do grupo Si-O (KHALIL et al, 2012). Os espectros da MCM-41 também apresentaram bandas típicas correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações Si-O, na região entre $760\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ e $420\text{-}530\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, comuns em materiais do tipo silicatos (ZHENG et al, 2006).

Após a etapa de calcinação da amostra MCM-41, observou-se que todas as bandas relativas ao agente direcionador (CTMABr) desapareceram, indicando que esse processo foi eficaz na remoção desse material, originando a estrutura porosa MCM-41. Além disso, observou-se que ambas as amostras MCM-41, antes e após a calcinação, apresentaram praticamente as mesmas bandas de absorção, com exceção das bandas características do agente direcionador presente na amostra antes da calcinação.

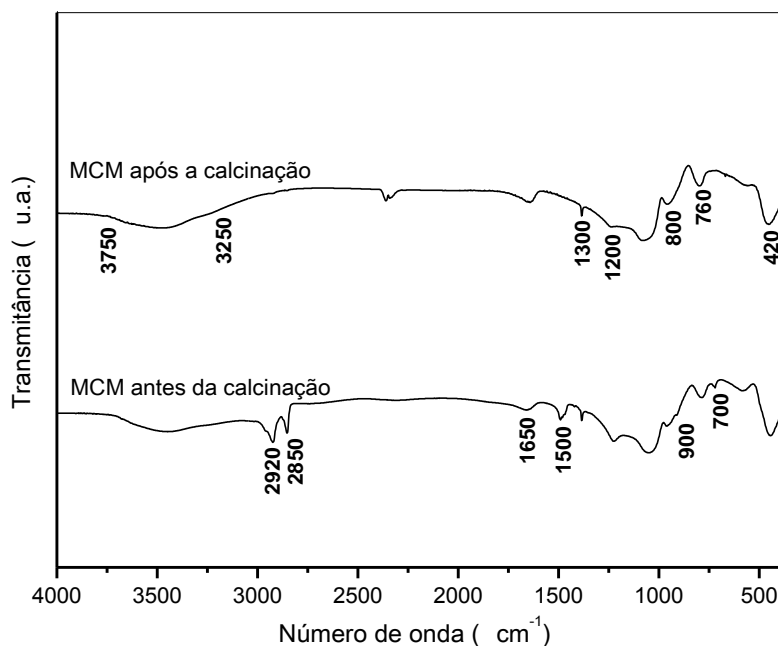


Figura 4.4. Espectros de FTIR do suporte MCM-41 antes e após a calcinação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra MCM-41, após a calcinação, apresentou um espectro com uma banda vibracional dupla em 2350 cm^{-1} , atribuída à absorção do dióxido de carbono atmosférico no ambiente de análise.

Os espectros de FTIR dos precursores e respectivos óxidos de ferro e de gálio são mostrados na Figura 4.5. No caso do precursor do óxido de ferro, observa-se a presença de bandas em 3425 cm^{-1} , referente à deformação das ligações O-H dos hidróxidos de ferro e em 1635 cm^{-1} , associada às vibrações de estiramento e de deformação na molécula de água (STUART, 1996). A banda de absorção intensa em 1350 cm^{-1} é atribuída às espécies nitrato, proveniente do material de partida, nitrato férrico (BUENO, 1989). Além disso, na região inferior a 850 cm^{-1} , foram observadas bandas referentes às vibrações de estiramento da ligação Fe-O em hidróxidos de ferro (YARIV, 1979).

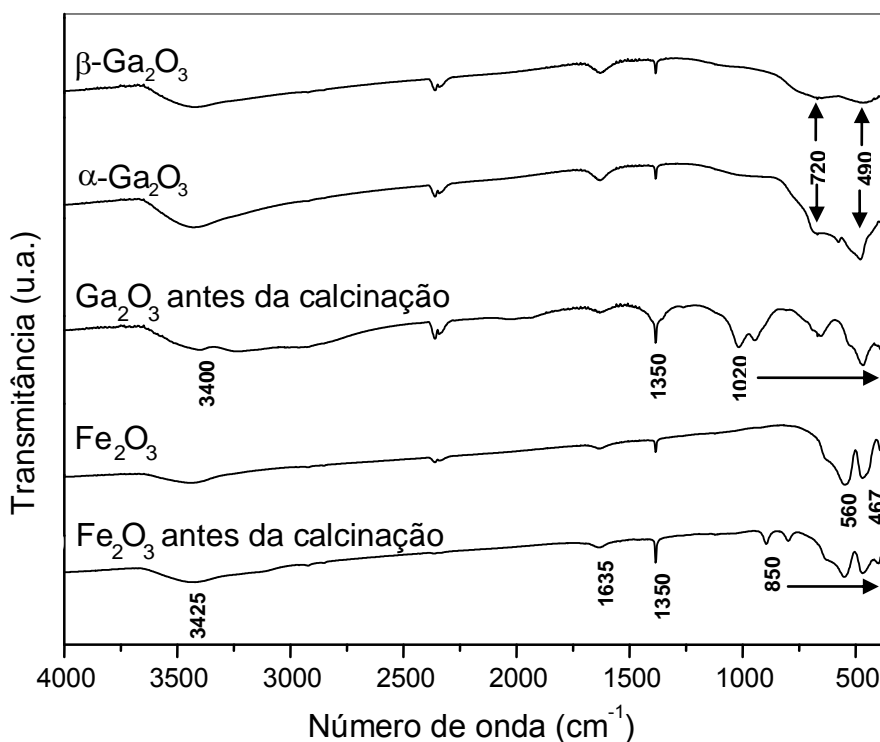


Figura 4.5. Espectros de FTIR dos óxidos de ferro e de gálio, antes e após a calcinação.

Após a calcinação, as bandas referentes às espécies nitrato tornaram-se

RESULTADOS E DISCUSSÃO

menos intensas, indicando que elas não foram completamente eliminadas do sólido (Fe_2O_3) durante a calcinação, em concordância com outros trabalhos (KUSTROWSKI, 2005). As absorções em 467 e 560 cm^{-1} , observadas no espectro do óxido de ferro, correspondem às vibrações da ligação Fe-O na hematita (NAKAMOTO, 1976; NASRAZADANI, 2006).

No espectro do precursor contendo gálio, pode-se notar uma banda larga em 3400 cm^{-1} , que se estreita após a calcinação. Esta banda vibracional é atribuída ao estiramento das ligações H-O-H e O-H do oxi-hidróxido de gálio (GaOOH). O aparecimento da banda intensa de absorção em 1350 cm^{-1} , no espectro da Amostra Ga_2O_3 antes da calcinação, indica a presença do íon nitrato (BUENO, 1989) oriundo do sal de gálio, que se torna bem menos intensa após calcinação, como mostra os espectros das Amostras $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Na região inferior a 1020 cm^{-1} , podem ser observadas as bandas associadas às vibrações de estiramento da ligação Ga-O em hidróxido de gálio. As absorções em 490 e 720 cm^{-1} , podem ser atribuídas às vibrações da ligação Ga-O no óxido de gálio em ambas as fases alfa ($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$) e beta ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) (QUAN et al., 2010).

As amostras de óxido de ferro, dos óxidos de gálio e do seu precursor, apresentaram espectros com uma banda de absorção dupla em 2350 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C=O do dióxido de carbono do ambiente.

Os espectros de FTIR das Amostras 8Fe/MCM e 45Fe/MCM, antes da calcinação (Figura 4.6), apresentaram uma banda de absorção larga em 3500 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação OH da água (KHALIL et al., 2012). Na região em torno de 900 , 1500 e 2270 cm^{-1} , os espectros não apresentaram bandas relativas ao estiramento assimétrico da ligação $\text{CH}_3\text{-N}^+$, às deformações do íon CTMA^+ e ao estiramento C-H de grupos CH_2 e CH_3 do agente direcionador (CTMA^+), respectivamente, característicos das peneiras moleculares (MCM-41) não calcinadas. Isto indica que os íons ferro facilitaram a remoção das espécies CTMA^+ , em concordância com trabalho anterior, envolvendo a formação de óxido férrico nanocristalino no interior de uma matriz da sílica amorfa, sintetizado pelo método sol-gel (BATTISHA, 2006) A banda vibracional típica do grupo nitrato (1350 cm^{-1}), ainda aparece no espectro do sólido calcinado, indicando que essas espécies não foram completamente removidas durante a calcinação. Foram observadas bandas

RESULTADOS E DISCUSSÃO

de absorção em 1650 cm^{-1} , correspondentes à deformação angular H-O-H da água, nas amostras antes da calcinação, que desapareceram nos espectros dos sólidos calcinados, confirmando a perda de umidade durante as etapas de evaporação, secagem e calcinação (VARGAS et al., 2013).

O espectro da amostra calcinada mostrou uma banda vibracional mais acentuada em torno de 500 cm^{-1} , que está relacionada à vibração de estiramento da ligação Fe-O na hematita (BATTISHA, 2006). A banda de absorção em 1090 cm^{-1} provavelmente está associada ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si (Li, 2003). Além disso, a diminuição da intensidade e o deslocamento simultâneo das bandas em torno de 1090 e 850 cm^{-1} para números de onda mais baixos, em comparação ao suporte MCM-41, normalmente é atribuída à presença de íons metálicos tetraedricamente coordenados na matriz da sílica (CHALIHA, 2008).

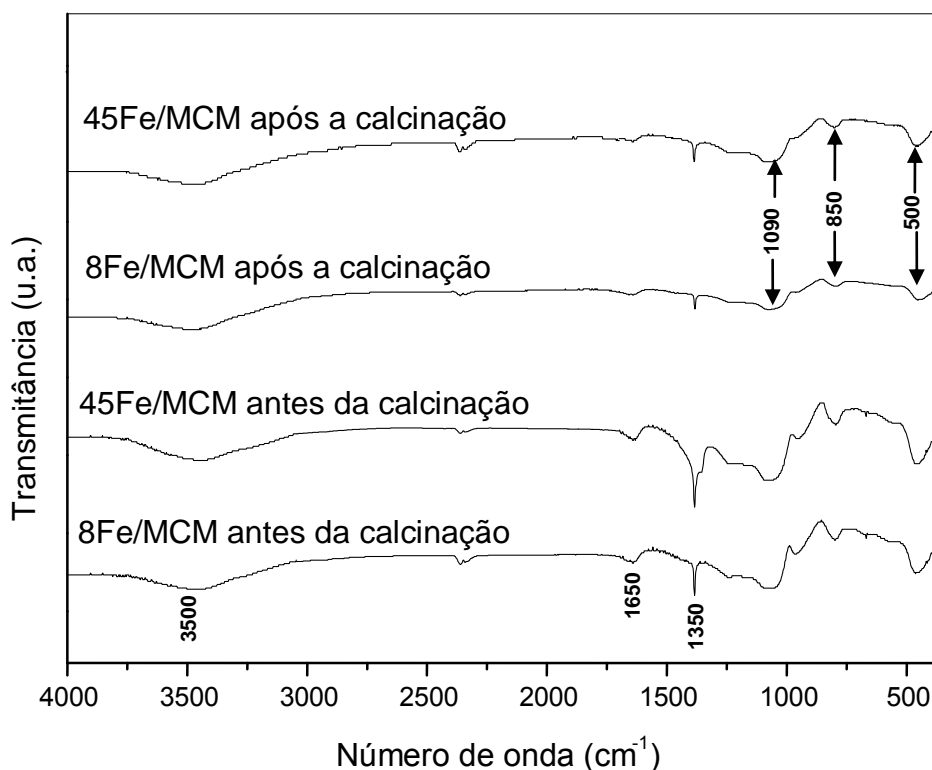


Figura 4.6. Espectros de FTIR dos catalisadores contendo ferro antes e após a calcinação. Os números 8 e 45 representam as concentrações de 8×10^{-4} e 45×10^{-4} molar do metal, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estas modificações indicam que os heteroátomos foram incorporados nos poros da MCM-41, formando ligações Fe-O-Si, detectadas através da banda vibracional de estiramento simétrico dessa ligação. Isto ocorre, devido à forte interação existente nas ligações Fe-O-Si em relação às ligações Si-O-Si, resultando na diminuição da intensidade das bandas (LI, 2003; POPOVA, 2009).

A Figura 4.7 permite a comparação dos espectros de infravermelho das Amostras 8Ga/MCM e 45Ga/MCM obtidos antes e após a calcinação. Pode-se observar que a banda vibracional em torno de 965 cm^{-1} praticamente desaparece na amostra calcinada, indicando o desaparecimento dos grupos silanóis da superfície da sílica quando o óxido de gálio III é formado. Os espectros de FTIR também apresentaram três bandas de absorção em torno de 1200 , 950 e 470 cm^{-1} , atribuídas aos modos de vibrações nos tetraedros da ligação T-O-T (T = Si, Ga) e estiramentos simétricos e assimétricos das ligações TO_4 , respectivamente (CAMPOS, 2004).

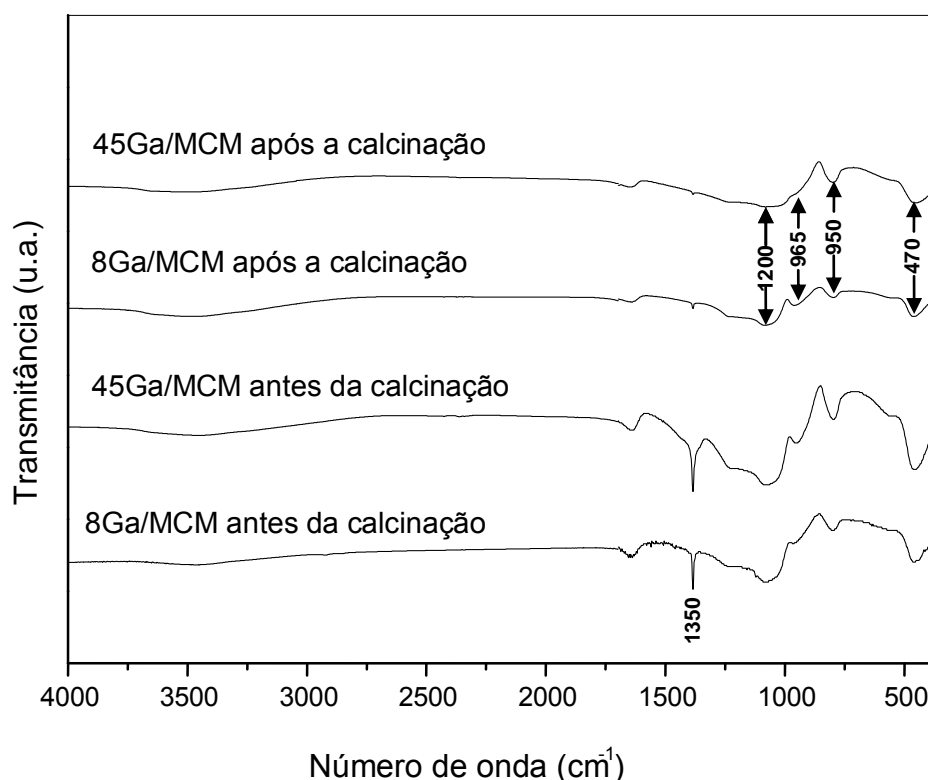


Figura 4.7. Espectros de FTIR dos catalisadores contendo gálio, antes e após a calcinação. Os números 8 e 45 representam as concentrações de 8×10^{-4} e 45×10^{-4} molar do metal, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observou-se que a presença das espécies gálio contribuiu para a remoção do agente direcionador nas amostras, uma vez que não se notou a presença das bandas de absorção características do íon CTMA⁺. Além disso, notou-se que a banda vibracional típica do íon nitrato, proveniente do nitrato de gálio III, praticamente desapareceu nos espectros das amostras calcinadas, indicando que o processo de calcinação foi eficiente na sua remoção (BATTISHA, 2006).

Analisando os espectros FTIR das Amostras M-MCM-41(M = Fe e/ou Ga), antes e após a calcinação (Figura 4.8), observou-se uma banda vibracional larga em 3500 cm⁻¹, associada ao estiramento da ligação OH da água (DECYK, 2005). Pode-se notar, ainda, que os espectros não apresentaram bandas na região em torno de 900, 1500 e 2270 cm⁻¹, relativas ao estiramento assimétrico da ligação CH₃-N⁺, a deformações do íon CTMA⁺ e ao estiramento C-H de grupos CH₂ e CH₃ do agente direcionador (CTMA⁺), respectivamente, típicos de material mesoporoso MCM-41 não calcinado, indicando que os íons metálicos, ferro e gálio, contribuíram para a eliminação do íon CTMA⁺ (WANG, 2005). Estes resultados estão consistentes com as curvas termogravimétricas dessas amostras, antes da calcinação (Figura 18), que apresentaram uma perda de massa (26 a 156 °C ou 25 a 190 °C) em um único estágio, indicando a saída do agente direcionador antes da calcinação. Desta forma, a presença do metal no suporte MCM-41 contribuiu para a saída do agente direcionador. Este fato também foi observado nas Amostras Fe/MCM e Ga/MCM. De acordo com a curva termogravimétrica do suporte MCM-41 puro, o íon CTMA⁺ foi totalmente eliminado em temperaturas mais altas (513 °C) (LI, 2003). A amostra com teores mais altos de ferro e gálio (45FeGa/MCM) apresentou um espectro com uma banda de absorção intensa em 1350 cm⁻¹, referente às espécies nitrato, provenientes da impregnação do suporte MCM-41 com nitrato férrico (BUENO, 1989).

Nos espectros de FTIR das amostras calcinadas, foram observadas bandas de absorção na região de 1200 cm⁻¹, proveniente de modos de vibração nos tetraedros da ligação T-O-T (T = Si, Fe, Ga), e em 950 e 470 cm⁻¹, atribuídos aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações TO₄, respectivamente (KOSSLICK, 1997).

De acordo com os resultados obtidos a partir dos espectros no infravermelho, as Amostras M-MCM-41(M = Fe e/ou Ga), antes e após a calcinação, apresentaram

RESULTADOS E DISCUSSÃO

espectros com bandas características da estrutura MCM-41, indicando que a presença do metal não causou o colapso da estrutura. Contudo, observou-se que a incorporação dos metais resultou no decréscimo da ordem estrutural dos poros (SELVARAJ et al., 2003).

Todos os espectros (Figura 4.6 e 4.8) apresentaram uma banda vibracional dupla em torno de 2350 cm^{-1} , característico de absorção de dióxido de carbono, proveniente da contaminação da amostra através da adsorção do dióxido de carbono da atmosfera.

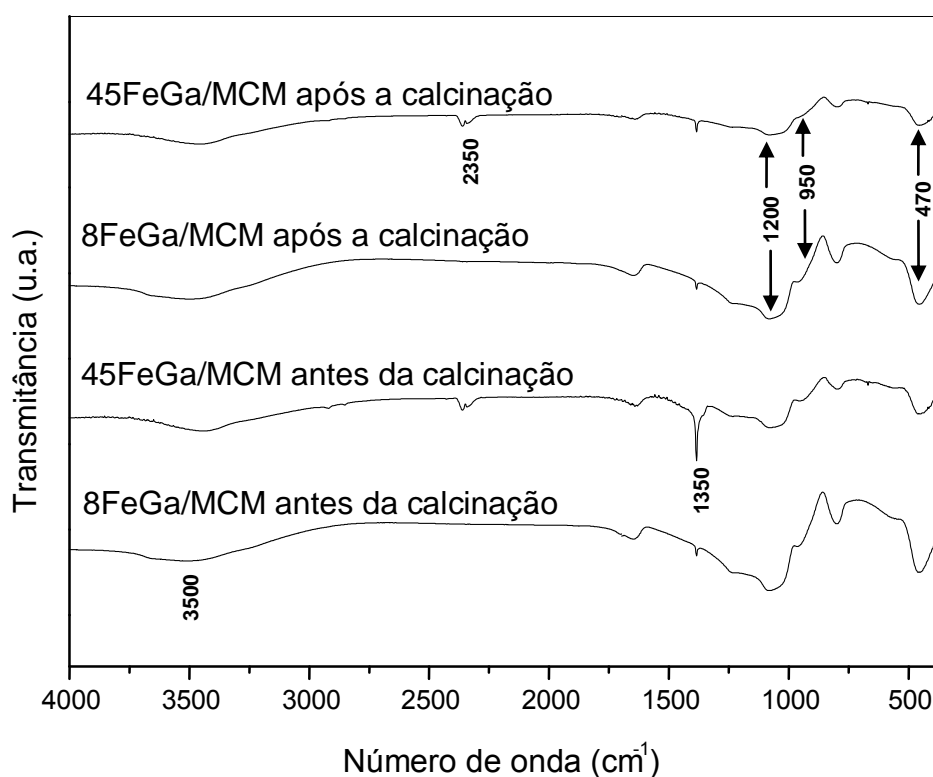


Figura 4.8. Espectros de FTIR dos catalisadores contendo ferro e gálio antes e após a calcinação. Os números 8 e 45 representam as concentrações de 8×10^{-4} e 45×10^{-4} molar do metal, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3 Análise Química

A Tabela 4.2 mostra os resultados de análise química das amostras obtidas. Os dados foram expressos em quantidade de matéria e em percentagem mássica do ferro e/ou gálio sobre o suporte MCM-41 e nos seus respectivos óxidos. Observou-se que, em geral, as amostras apresentaram teores de ferro e/ou gálio próximas aos nominais, indicando que o método experimental utilizado conduziu à incorporação do metal no suporte, de forma eficiente.

Tabela 4.2. Composição química das amostras de ferro (Fe) e/ou de gálio (Ga), nas concentrações 8×10^{-4} e 45×10^{-4} molar e em percentagem mássica (% m), suportados em MCM-41 (MCM), e do óxido de ferro (Fe_2O_3) e gálio puro, na forma alfa ($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$) e beta ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$). Os números representam a concentração dos metais nos sólidos, multiplicados pelo fator 1000.

Amostras	Fe ($\times 10^3$ mol)		Ga ($\times 10^3$ mol)		Fe (% m)		Ga (% m)	
	Nominal	Obtido	Nominal	Obtido	Nominal	Obtido	Nominal	Obtido
Fe_2O_3	50,0	49,3	-	-	88	88	-	-
$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$	-	-	60,0	57,7	-	-	85	83
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	-	-	60,0	56,0	-	-	85	85
8Fe/MCM	0,80	0,77	-	-	1,0	1,0	-	-
45Fe/MCM	4,50	2,00	-	-	5,0	3,2	-	-
8Ga/MCM	-	-	0,80	0,50	-	-	1,1	1,0
45Ga/MCM	-	-	4,50	4,00	-	-	6,3	6,0
8FeGa/MCM	0,40	0,20	0,40	0,20	0,4	0,3	0,6	0,3
45FeGa/MCM	2,25	1,21	2,25	2,00	2,5	2,2	3,1	2,5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4 Difração de Raios X

A Figura 4.9 mostra o difratogramas de raios X das amostras de MCM-41, antes e após a calcinação. Pode-se observar o padrão típico da MCM-41, com um pico principal em baixo ângulo, em torno de $2\theta = 2^\circ$, e outros dois, de menor intensidade, que ocorrem abaixo de $2\theta = 10^\circ$, característicos da estrutura hexagonal mesoporosa. A presença dos picos relativos aos planos (110) e (200) indica a formação de um material bem organizado, com um arranjo definido de mesoporos (GRUN et al, 1999). Isto confirma a eficácia do método de síntese utilizado. Um estudo anterior (BECK et al, 1992) mostrou que a presença de um único pico de refração do plano (100) confirma a existência da estrutura mesoporosa MCM-41, porém de forma desordenada.

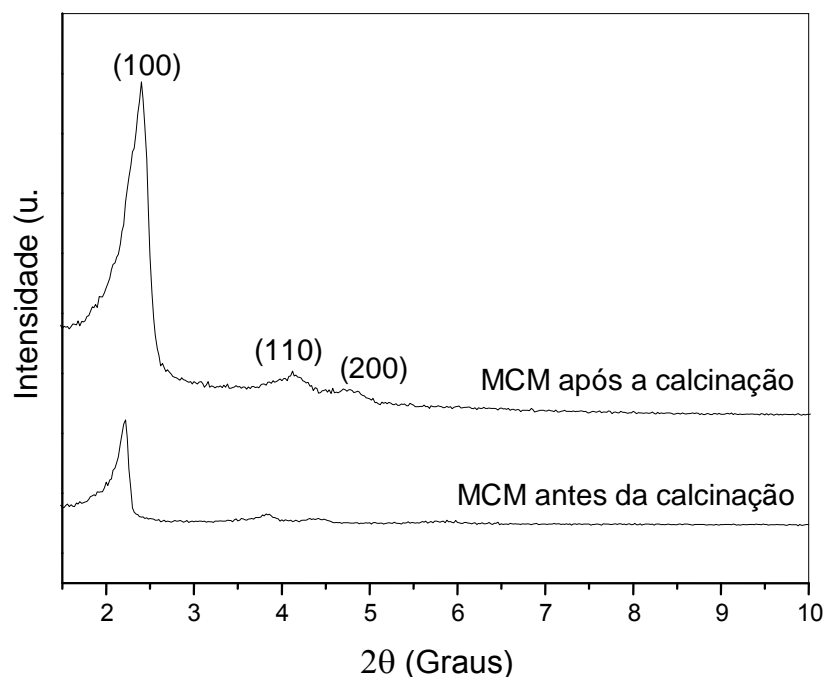


Figura 4.9. Difratogramas de raios X das amostras de MCM-41 antes e após a calcinação na região de baixo ângulo.

Pode-se observar que o processo de calcinação não alterou significativamente a estrutura hexagonal da MCM-41, uma vez que foram constatados os picos de

RESULTADOS E DISCUSSÃO

reflexão (100), (110) e (200), no perfil de difração da amostra, após a calcinação. Este fato também confirma a estabilidade da estrutura mesoporosa frente ao tratamento térmico. Além disso, houve um aumento da intensidade dos picos após calcinação e um deslocamento do ângulo para valores maiores, que pode ser associado à eliminação do agente direcionador no interior dos poros. Isto indica um maior ordenamento do sistema poroso.

Os difratogramas de raios X em alto ângulo da MCM-41 (após a calcinação), do óxido de ferro puro e ferro suportado na MCM-41 são mostrados na Figura 4.10. O perfil da amostra Fe_2O_3 apresentou picos característicos da fase hematita (Ficha JCPDS 87-1166), como seria esperado, considerando o método de preparação utilizado.

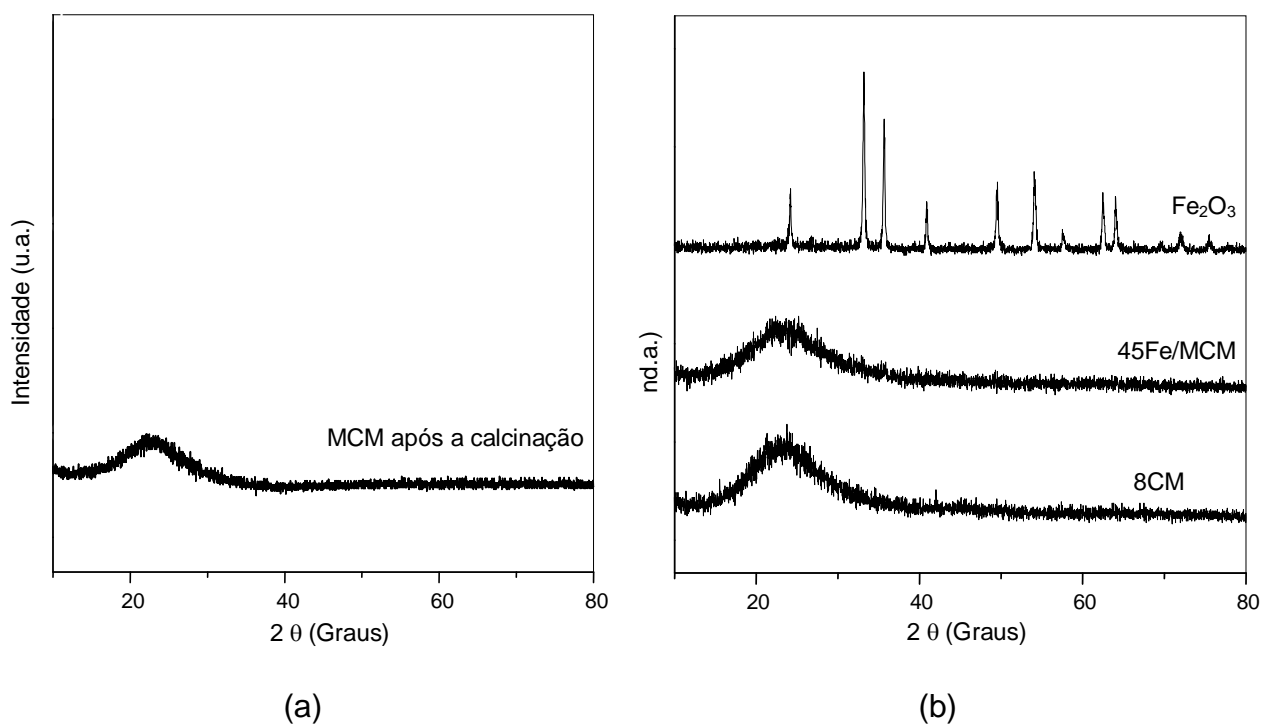


Figura 4.10. Difratogramas de raios X em alto ângulo (10° a 80°) das amostras baseadas em: (a) MCM41 calcinada; (b) óxido de ferro puro e Fe/MCM nas concentrações de 8×10^{-4} e 45×10^{-4} molar do metal. Os números representam a concentração dos metais nos sólidos, multiplicados pelo fator 1000.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram observados, nos difratogramas das Amostras 8Fe/MCM e 45Fe/MCM, bem como na curva do suporte, um halo amorfo, que é característico da fase sílica mesoporosa. Nota-se, ainda, que a presença de espécies ferro não causou alterações significativas no halo amorfo. Estes resultados indicam a formação de sólidos com baixa cristalinidade, em concordância com trabalhos anteriores, referentes a catalisadores baseados em MCM-41 (HUANG et al., 2012).

Analisando os difratogramas de raios X das Amostras 8Fe/MCM e 45Fe/MCM pode-se observar que não foi possível detectar os picos de difração referentes aos óxidos de ferro, provavelmente devido à baixa concentração do metal nos sólidos. A ausência da fase cristalina deste óxido sugere uma distribuição uniforme dos compostos de ferro, no suporte MCM-41.

A Figura 4.11 mostra o padrão de difração dos óxidos de gálio nas fases α e β e do gálio suportado na MCM-41. O difratograma da Amostra α -Ga₂O₃ apresentou um perfil cristalográfico do óxido de gálio na fase alfa, formando um sistema romboédrico (Ficha JCPDS 06-0503).

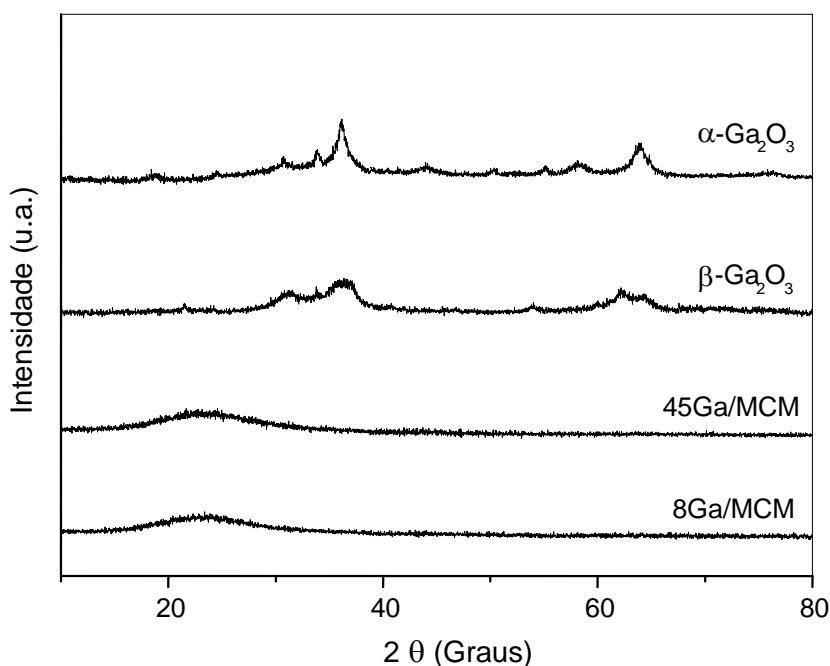


Figura 4.11. Difratogramas de raios X a alto ângulo das amostras de óxido de gálio puro e Ga/MCM, nas concentrações de 8×10^{-4} e 45×10^{-4} molar do metal. Os números representam a concentração dos metais nos sólidos, multiplicados pelo fator 1000.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Amostra β - Ga_2O_3 exibiu um perfil de difração do óxido de gálio na fase beta, apresentando sistema monoclinico de base centrada (Ficha JCPDS 41-1103).

Os difratogramas do suporte mesoporoso impregnado com gálio, em diferentes concentrações, mostraram um único halo amorfo, centrado em 2θ igual a 23 graus, característico da fase mesoporosa. Não foram observados picos referentes às fases dos compostos de gálio, possivelmente devido à baixa concentração desses compostos e/ou ao seu pequeno tamanho de partícula. Isto sugere a presença de espécies de gálio altamente dispersas na superfície da MCM-41 (NOWAK et al., 2007).

Os difratogramas de raios X em alto ângulo das amostras FeGa/MCM, mostrados na Figura 4.12, apresentaram, o perfil cristalográfico da sílica mesoporosa. Além disso, não foram identificados picos referentes aos compostos de ferro e/ou gálio.

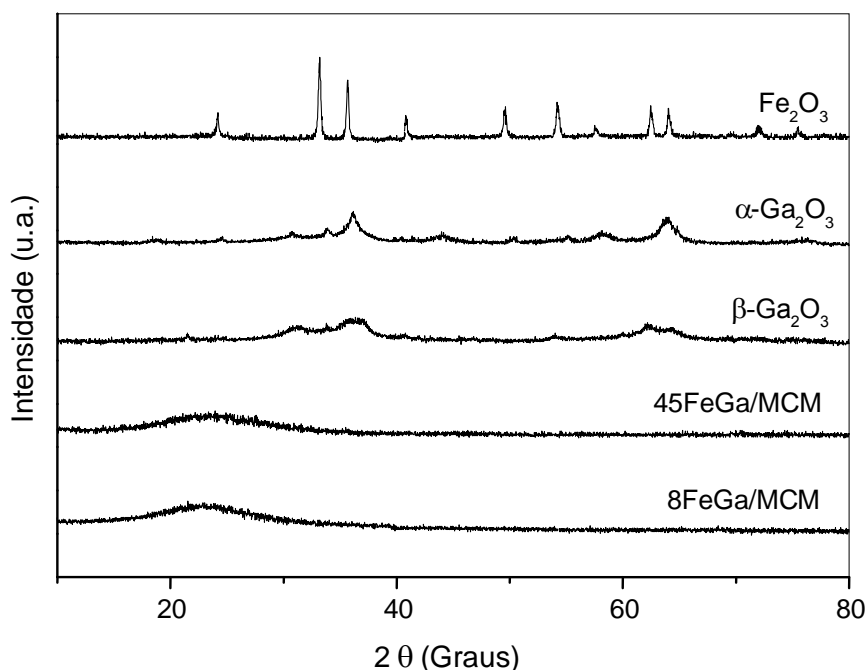


Figura 4.12. Difratogramas de raios X em alto ângulo dos óxidos metálicos ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) e das amostras bimetalicas de ferro (Fe) e gálio (Ga), nas concentrações 8×10^{-4} e 45×10^{-4} molar, suportados em MCM-41 (MCM). Os números representam a concentração dos metais nos sólidos, multiplicados pelo fator 1000.

4.5 Medida de Área Superficial Específica e de Porosidade

A Figura 4.13 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do suporte MCM-41 calcinado. Pode-se observar que a amostra apresentou isoterma do tipo IV, com dois laços de histerese, um do tipo H1 e outro do tipo H4, conforme a classificação da IUPAC. Esses perfis são típicos de materiais mesoporosos (QIAO et al, 2009). Além disso, a acentuada inflexão nas isotermas, em pressões relativas de 0,25-0,35, confirma a formação da estrutura mesoporosa (BERLINI, 2001). As isotermas apresentaram três estágios de adsorção: o primeiro, em baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,3$), é associado à formação de uma monocamada nas paredes dos mesoporos; a segunda, em pressões relativas intermediárias entre 0,25 e 0,35, é atribuída à condensação de nitrogênio em multicamadas, e a última região é observada em pressões relativas mais elevadas que 0,4, indicativa de condensação capilar de nitrogênio em poros secundários maiores (NOWAK et al., 2007). Observou-se também que, com o aumento da pressão relativa, as isotermas apresentaram uma elevação acentuada, característica da condensação capilar nos mesoporos, exibindo dois laços de histerese do tipo H1 e H4. O fenômeno da histerese ocorre quando não há coincidência entre a curva de adsorção e de dessorção, ou seja, as pressões de saturação para a condensação (adsorção) e evaporação (dessorção) são diferentes. A histerese é típica de materiais com estruturas mesoporosas. A histerese do tipo H1 é associada a materiais com sistema de poros cilíndricos, ordenados hexagonalmente com abertura nas extremidades ou a materiais porosos compostos por agregados ou aglomerados esféricos, em ambos os casos, de tamanho uniformes. Entretanto, a histerese do tipo H4 não possui estrutura mesoporosa bem definida, sendo formado por agregados de partículas lamelares com poros de diferentes geometrias, como por exemplo, do tipo fenda ou cúbica (ZHAO, 2000).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

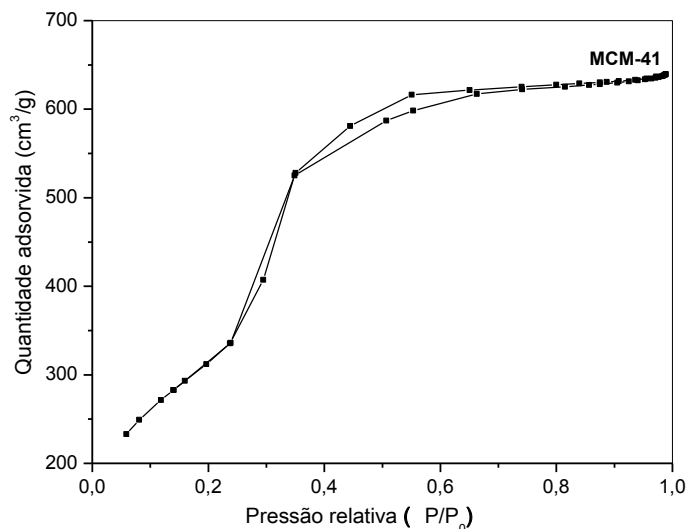


Figura 4.13. Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio do suporte MCM-41 calcinado.

A Figura 4.14 ilustra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras de ferro e/ou gálio suportado(s) em MCM-41. Pode-se observar que, no caso das amostras contendo gálio, as isotermas se apresentaram similares àquela do suporte MCM-41, do tipo IV com dois laços de histerese dos tipos H1 e H4. Desta forma, nota-se que a incorporação desse metal não alterou o perfil da isoterma característica MCM-41, mostrando que o processo de impregnação não provocou mudanças significativas na estrutura mesoporosa. Entretanto, no caso das amostras contendo ferro, as isotermas apresentaram o perfil intermediário entre as isotermas do tipo II e IV, característico de materiais porosos ou com poros de grande diâmetro, com um estreito laço de histerese. Além disso, observou-se que o comprimento de inflexão reduziu progressivamente com o aumento do teor do metal ferro e/ou gálio, correspondente a uma redução do volume de poros (BERLINI, 2001; QIAO, 2009).

Através das isotermas, pode-se observar que a presença do metal no suporte resultou na diminuição da quantidade de gás nitrogênio adsorvido, ao longo de todas

RESULTADOS E DISCUSSÃO

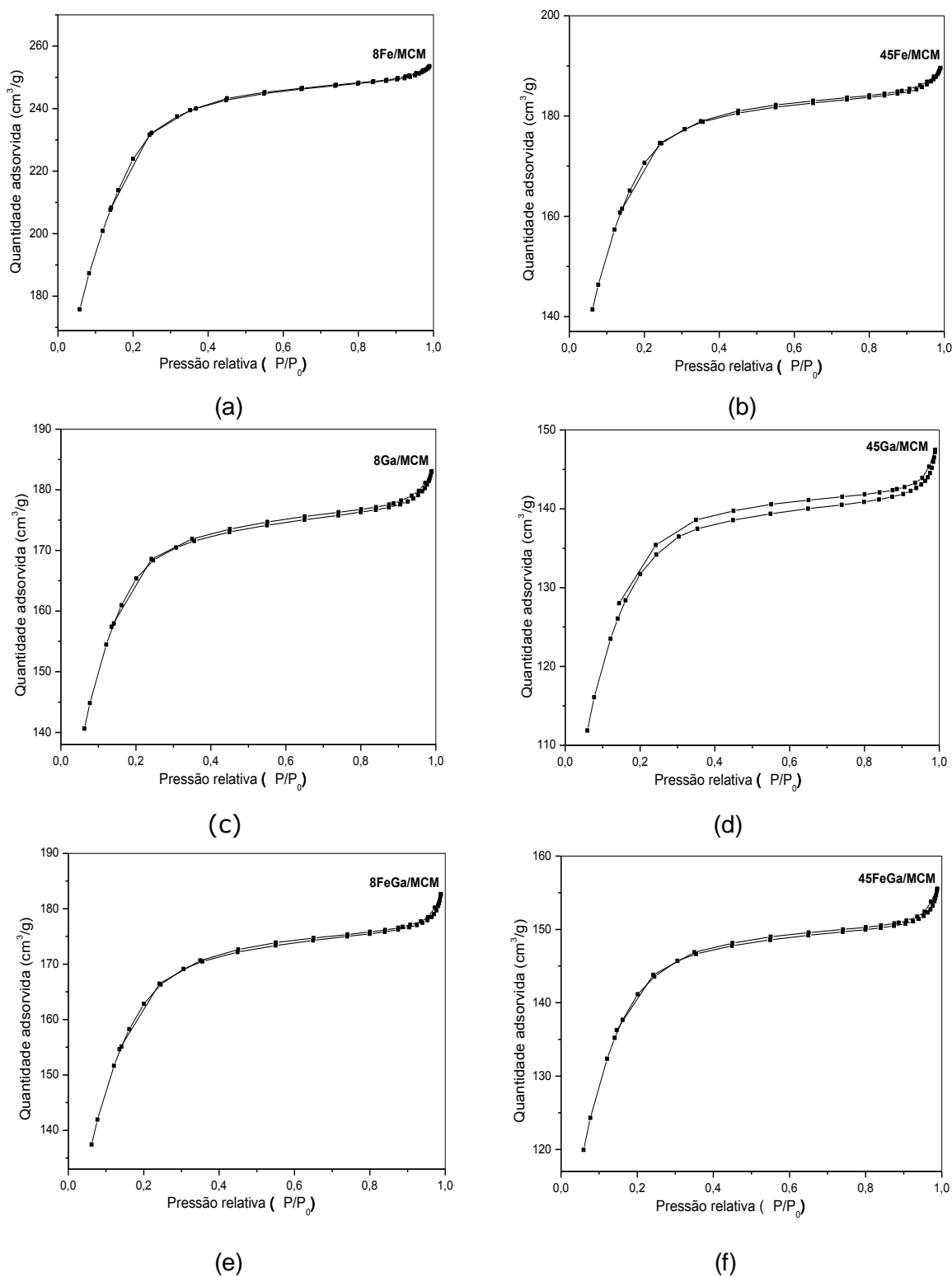


Figura 4.14. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras: (a) 8Fe/MCM; (b) 45Fe/MCM; (c) 8Ga/MCM; (d) 45Ga/MCM; (e) 8FeGa/MCM; (f) 45FeGa/MCM. Os números representam a concentração dos metais nos sólidos, multiplicados pelo fator 1000.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

as pressões relativas. Dessa forma, as amostras suportadas adsorveram menor quantidade de nitrogênio que o suporte MCM-41, pois os poros, intra e interparticulares, foram ocupados pelos compostos de ferro e/ou gálio. Estes resultados confirmam a inserção do metal no suporte, em concordância com trabalhos anteriores (POMOVERA, 2004).

Os valores de áreas superficiais específicas (S_g) das amostras, o volume total e o diâmetro de poros são apresentados na Tabela 4.3. A Amostra MCM-41 apresentou um valor de área específica elevado, acima dos valores mencionados na literatura. GAYDHANKAR et al. (2007), por exemplo, variaram a razão molar dos reagentes e obtiveram os seguintes valores de área da MCM-41: 1012, 986, 811 e 779 m^2g^{-1} . Por outro lado, GOMES et al. (2005) obtiveram o valor de 1080 m^2g^{-1} , enquanto outros autores (TSONCHEVA et al., 2006; ZHANG et al., 2005; ZHENG et al. 2006) obtiveram os valores de 1023, 1104 e 987 m^2g^{-1} , respectivamente. Pode-se observar que a presença dos metais ferro e/ou gálio levou a uma diminuição da área superficial específica e do volume de mesoporos, atribuída à obstrução parcial dos poros pelos compostos de ferro e/ou gálio formados. Este efeito aumenta com o teor dos metais nos sólidos, de forma que os catalisadores com os teores mais elevados dos metais apresentam as áreas superficiais específicas e o volume médio de poros mais baixos.

Ao se comparar o diâmetro médio de poro das amostras, nota-se que os sólidos com metais suportados apresentaram valores mais elevados, mantendo-se quase constantes. Isto se deve, provavelmente, à troca de íons do silício por íons de ferro e/ou gálio, de maior raio iônico, na estrutura da MCM-41, aumentando o tamanho de poro e reduzindo, significativamente, a área superficial específica e a espessura da parede (LAN et al., 2013). Existe ainda outra explicação relacionada a este fato. Nas zeólitas, a incorporação do metal contribui para um leve aumento do tamanho dos poros, por causa do seu maior comprimento de ligação com o átomo de oxigênio em relação à ligação Si-O, gerando uma estrutura mais aberta.

Entretanto, em geral, observa-se que o tamanho de poro da MCM-41 é diminuído, após a incorporação do metal. A MCM-41 possui poros de paredes mais finas que as zeólitas e, então, quando o metal é incorporado, ele não pode ser substituído completamente na estrutura. Isto quer dizer que uma parte do metal será

RESULTADOS E DISCUSSÃO

exposta na superfície da parede dos poros, adquirindo propriedades semelhantes a complexos metálicos impregnados nas paredes da MCM-41. Desta forma, o metal inserido pode interagir com os grupos hidroxila de superfície que, ao se combinar com dois ou três grupos hidroxila, contraem a parede do poro, de maneira que a dimensão dos poros será diminuída. Porém, se estes metais são incorporados dentro da estrutura da sílica, este encolhimento dos poros pode não ocorrer com os grupos hidroxila superficiais condensados e o tamanho dos poros pode ser aumentado, ao invés do aumento do comprimento da ligação metal-oxigênio, como nas zeólitas (SELVARAJ et al., 2005).

Tabela 4.4. Propriedades texturais do suporte e dos catalisadores de ferro (Fe) e/ou gálio (Ga), com concentrações de 8×10^{-4} e 45×10^{-4} molar, suportados em MCM-41 (M). Os números representam a concentração dos metais nos sólidos, multiplicados pelo fator 1000.

Amostras	Área superficial específica (S_g) ($m^2.g^{-1}$)	Volume total de poros (V_p) ($cm^3.g^{-1}$)	Diâmetro médio de poro (D_p) (nm)	Espessura da parede (E_p) (nm)
MCM	1148	1,027	2,75	3,43
8Fe/MCM	804	0,057	3,30	1,94
45Fe/MCM	603	0,034	3,45	1,93
8Ga/MCM	579	0,029	3,75	1,93
45Ga/MCM	461	0,023	3,44	1,95
8FeGa/MCM	572	0,033	3,46	1,95
45FeGa/MCM	493	0,023	3,48	1,93

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4.5 mostra as áreas superficiais específicas da hematita e dos óxidos de gálio nas formas alfa e beta. Nota-se que os óxidos de gálio apresentam valores mais elevados que a hematita, o que está relacionado à natureza desses compostos. Esses valores são muito inferiores àquele do suporte MCM-41, mostrando a vantagem de suportar os óxidos de gálio e de ferro em um material mesoporoso, inativo na reação de interesse. Essas espécies devem possuir uma maior área superficial específica possível para apresentarem atividade catalítica elevada (SCHMAL, 2011). Os dados da Tabela 5 comprovam esse aumento de área das amostras suportadas, quando comparadas com os óxidos puros dos componentes ativos ferro e gálio.

Tabela 4.5. Valores de área superficial específica (S_g) dos óxidos de ferro ou de gálio não suportados. Amostras Fe_2O_3 : hematita; Amostras $\alpha-Ga_2O_3$ e $\beta-Ga_2O_3$: óxido de gálio na forma alfa e na forma beta, respectivamente.

Amostras	S_g ($m^2.g^{-1}$)
Fe_2O_3	23
$\alpha-Ga_2O_3$	101
$\beta-Ga_2O_3$	99

4.6 Redução à Temperatura Programada

A fim de investigar a redutibilidade das espécies de ferro e/ou gálio dispersas sobre o suporte MCM-41, foram obtidos os perfis de redução à temperatura programada (TPR) dos catalisadores de M-MCM-41 (M = Fe e/ou Ga).

A Figura 4.15 apresenta os perfis de redução à temperatura programada das amostras de óxido de ferro puro e suportado em MCM-41. No caso do óxido de ferro puro, foram observados dois picos de redução, um de maior intensidade se iniciando a 427 °C e outro pico largo se iniciando em 718 °C, associados à formação da magnetita, com a redução das espécies Fe^{+3} a Fe^{+2} , e a formação do ferro metálico, correspondente à redução do Fe^{+2} a Fe^0 , respectivamente (ROMBI et al., 2004; ZIELINSKI et al. 2010).

A Amostra 8Fe/MCM exibiu uma curva com um pico de redução largo se iniciando em 399 °C, atribuído a redução da hematita para magnetita, com a redução de espécies Fe^{+3} a Fe^{+2} (POPOVA et al., 2009; 2012) e um ombro largo um pico se iniciando em 983 °C, indicando que a redução desse sólido não se completou em temperaturas inferiores a 1000 °C. Por outro lado, o catalisador suportado mais rico em ferro (Amostra 45Fe/MCM), apresentou uma curva com três picos de redução, indicando a formação de fases intermediárias. O primeiro pico se iniciou em 400 °C e pode ser atribuído à redução das espécies Fe^{3+} para Fe^{2+} . O segundo pico, menos intenso, se iniciando em 611 °C, com um ombro em 724 °C, correspondente a subsequente redução de magnetita (Fe_3O_4) para wustita (FeO) (LEI et al., 2009). O último pico, se iniciando em 853 °C está associado à redução de wustita para ferro metálico (ZIELINSKI et al. 2010).

Comparando os perfis de TPR do óxido de ferro puro com as amostras 8Fe/MCM e 45Fe/MCM, observou-se que a formação do ferro metálico ocorreu em temperaturas mais altas nos sólidos suportados, indicando que o suporte interage com o metal, dificultando a sua redução. Este resultado está em concordância com diversos trabalhos anteriores. ABBASLOU et al. (2009), por exemplo, observaram

RESULTADOS E DISCUSSÃO

que a deposição de partículas de óxido de ferro no interior dos nanotubos de carbono, resultou no decréscimo de temperatura de redução, abaixo de 567 °C. Além disso, TESONCHEVA et al. (2006) estudaram a decomposição de nanopartículas de óxido de ferro nos poros das sílicas mesoporosas ordenadas e, verificaram que estes sólidos apresentaram picos de redução abaixo de 600 °C.

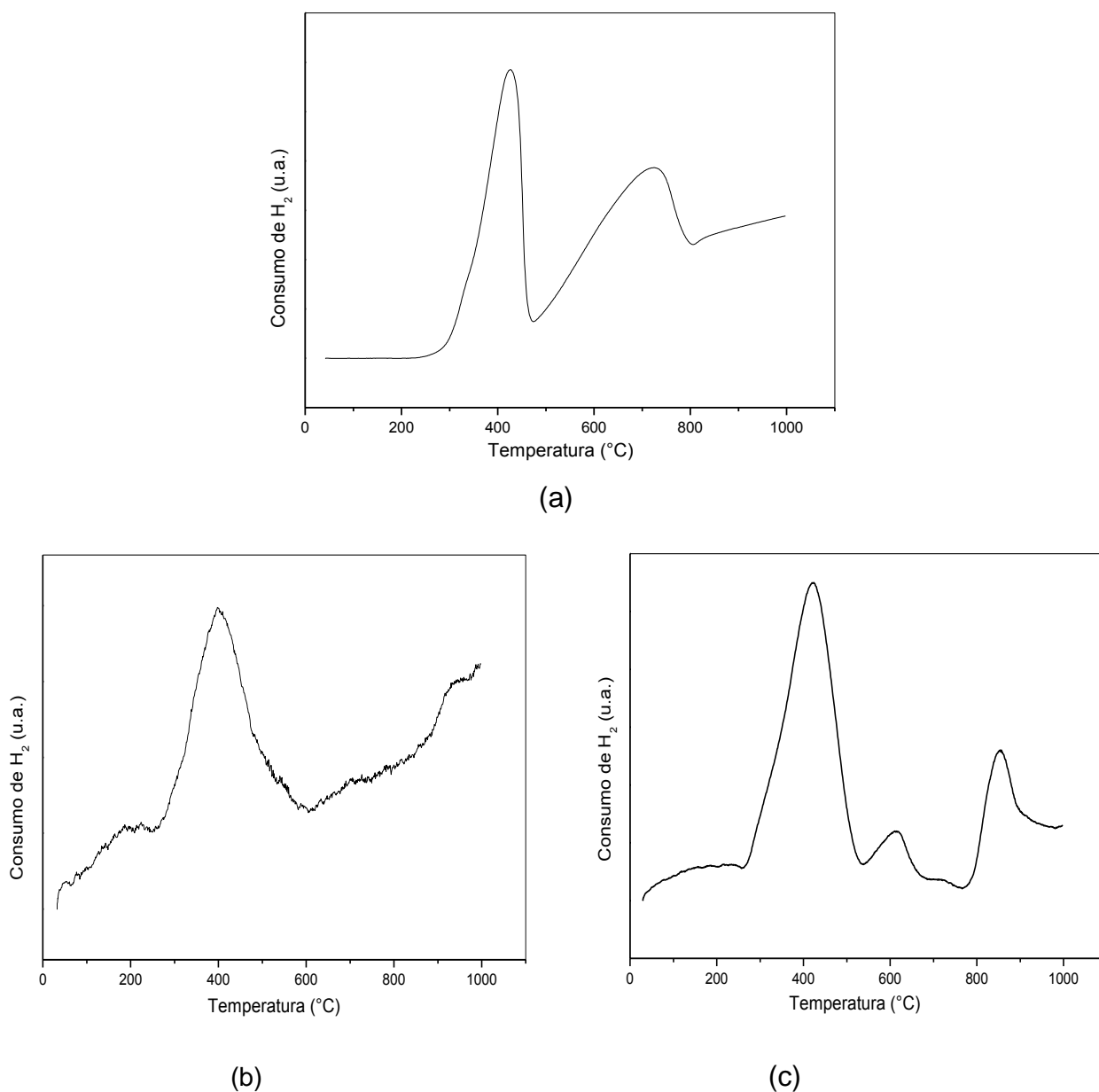


Figura 4.15. Perfis de redução termoprogramada das amostras contendo ferro: (a) Fe₂O₃; (b) 8Fe/MCM e (c) 45Fe/MCM.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Desta forma, pode-se concluir que a calcinação a 550 °C, realizada com as amostras suportadas, produziu espécies de ferro altamente dispersas sobre o suporte Si-MCM-41, e que o uso de elevadas temperaturas de calcinação induz a fortes interações metal-suporte, dificultando a redução das espécies de ferro. Além disso, a inserção desse metal no material mesoporoso resultou no deslocamento dos picos para temperaturas de redução mais altas, devido à estabilização de óxidos de ferro sobre o suporte (MOKHONOANA e COVILLE, 2009).

Analisando as curvas de TPR das amostras de óxido de gálio na fase alfa e beta, mostradas na Figura 4.16, pode-se observar que a primeira amostra (α -Ga₂O₃)

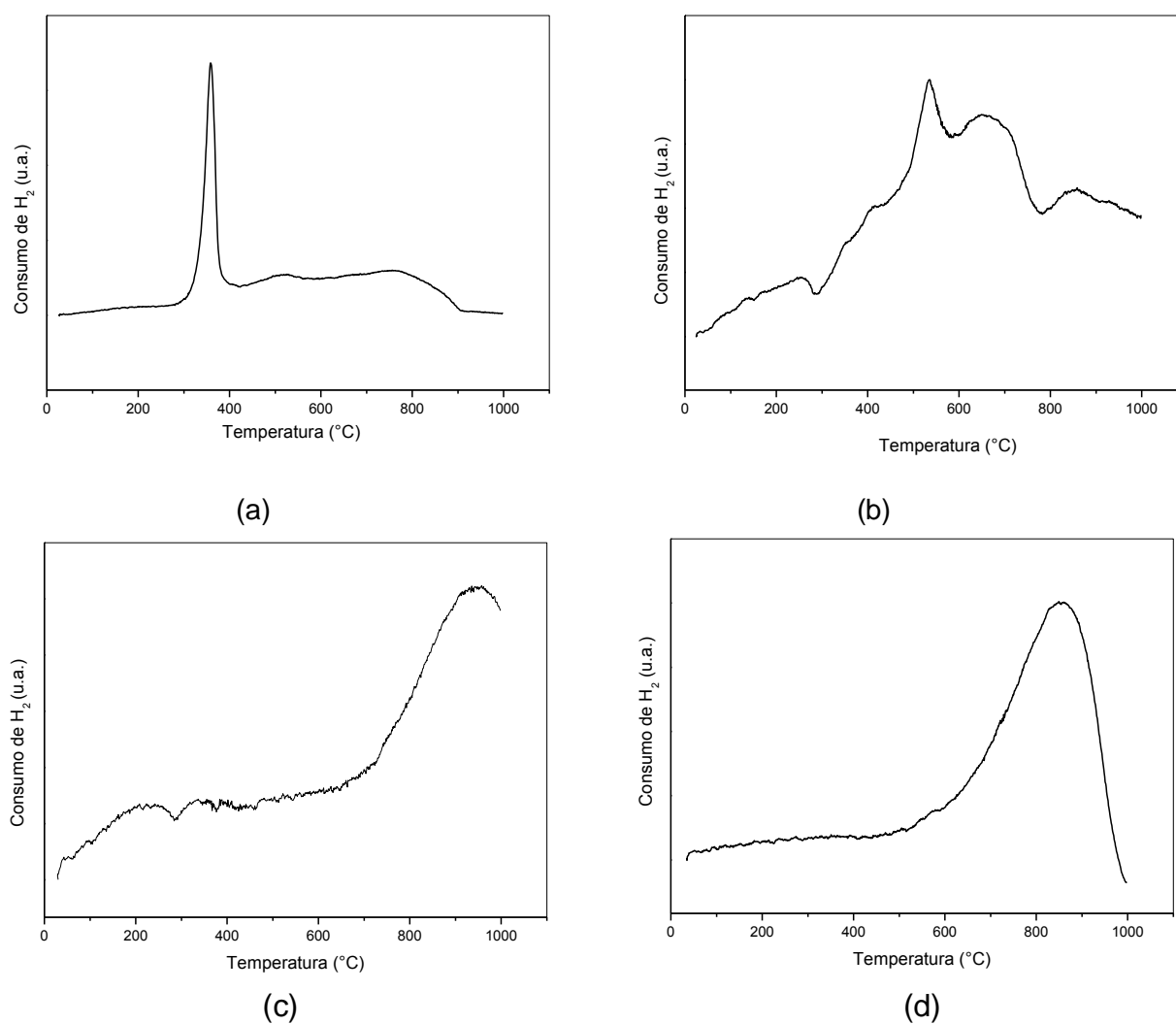


Figura 4.16. Perfis de TPR dos sólidos contendo gálio: (a) α -Ga₂O₃; (b) β -Ga₂O₃; (c) 8Ga/MCM e (d) 45Ga/MCM.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

apresentou uma curva com um pico intenso se iniciando em 359 °C, atribuído à redução das espécies Ga^{+3} para Ga^{+2} , e um ombro largo, que se inicia em 510 °C, e vai até 842 °C, referente à redução das espécies Ga^{+3} a Ga^{+1} . A segunda amostra, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, exibiu uma curva com três picos iniciados em 534, 654 e 850 °C. O primeiro pico se deve à redução do óxido de gálio III (Ga_2O_3) para o óxido de gálio II (GaO), o segundo pico se refere a redução do Ga_2O_3 para Ga_2O e o terceiro pico pode está associado a redução do óxido de gálio I (Ga_2O) para o gálio metálico (Ga^0) (LI, 2012; RAICHLE et al., 2001; SIERRALTA, 2007).

A Amostra 8Ga/MCM apresentou uma curva com apenas um pico se iniciando em 946 °C, que não se completou até 1000 °C, indicando que o sólido não se reduziu completamente nas condições do experimento, como resultado da interação das espécies Ga^{3+} com o suporte. Este pico corresponde à redução de espécies Ga^{+3} a Ga^0 (KAZANSKY et al., 2004), possivelmente através de múltiplos estágios. No caso da Amostra 45Ga/MCM, observou-se um único pico em temperaturas elevadas, que se inicia em 857 °C e se completa em 991 °C, em concordância com trabalhos anteriores (CAO, 2005; PRICE, 1990). O deslocamento dos picos de redução para temperaturas elevadas, nas curvas das amostras suportadas (8Ga/MCM e 45GA/MCM), provavelmente está associado a estabilização das espécies Ga^{3+} na matriz da sílica (MOKHONOANA e COVILLE, 2009).

Na Figura 4.17 estão representados os perfis de TPR das amostras de ferro e gálio suportados em MCM-41. A Amostra 8FeGa/MCM apresentou uma curva com um pico largo e menos intenso, iniciando-se em 436 °C, referente à redução das espécies de ferro e gálio ($\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$ e $\text{Ga}^{+3} \rightarrow \text{Ga}^{+2}$), e um pico se iniciando em 949 °C, que não se completa, indicando que a amostra não se reduz completamente nas condições do experimento. Este pico é atribuído à redução das espécies Fe^{+2} a Fe^0 e Ga^{+3} a Ga^{+1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

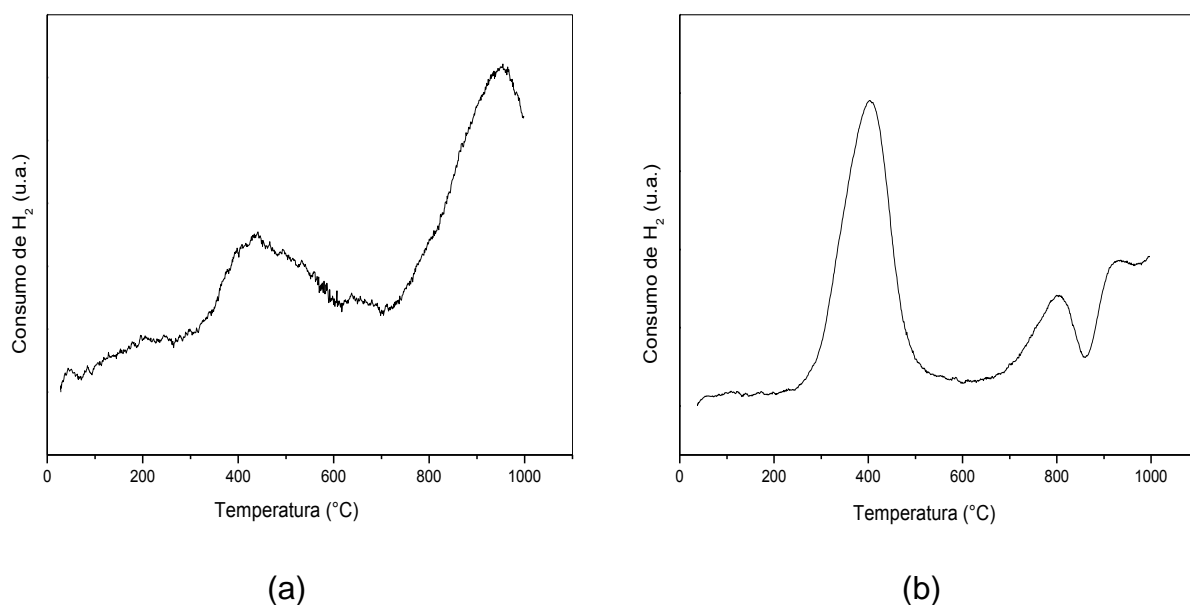


Figura 4.17. Perfis de redução à temperatura programada dos sólidos contendo ferro e gálio: (a) 8FeGa/MCM e (b) 45FeGa/MCM.

A Amostra 45FeGa/MCM exibiu uma curva com três picos de redução. o primeiro, largo e intenso, se iniciou em 402 °C, que pode ser atribuído à redução das espécies de ferro e gálio ($\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$ e $\text{Ga}^{+3} \rightarrow \text{Ga}^{+2}$). O segundo pico, largo e menos intenso, se iniciou em 801 °C, que pode estar associado à redução de magnetita (Fe_3O_4) para wustita (FeO) e óxido de gálio III (Ga_2O_3) para óxido de gálio (Ga_2O). O último pico, se iniciando em 921 °C não se completou, indicando que o processo não foi concluído nas condições do experimento. Este pico está associado à redução de wustita (FeO) para ferro metálico (Fe) e óxido de gálio I (Ga_2O) para gálio metálico (Ga) (XIA et al., 2008). Comparando as amostras de ferro e gálio suportadas em MCM-41, com seus respectivos óxidos de ferro e de gálio, notou-se o deslocamento dos picos de redução para temperaturas mais altas, o que pode ser atribuído à estabilização dos óxidos de ferro e óxidos de gálio no suporte MCM-41 (MOKHONOANA e COVILLE, 2009).

Analisando os perfis de redução à temperatura programada de todas as amostras suportadas, pode-se observar que ocorreu redução das espécies ferro e/ou gálio em diferentes temperaturas, o que pode ser atribuído às diferentes interações dos metais com os suportes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do material mesoporoso MCM-41 calcinado, obtido com ampliação de 500, 2000 e 2500 vezes, estão mostrados na Figura 4.18. Pode-se observar que a amostra é constituída por tubos

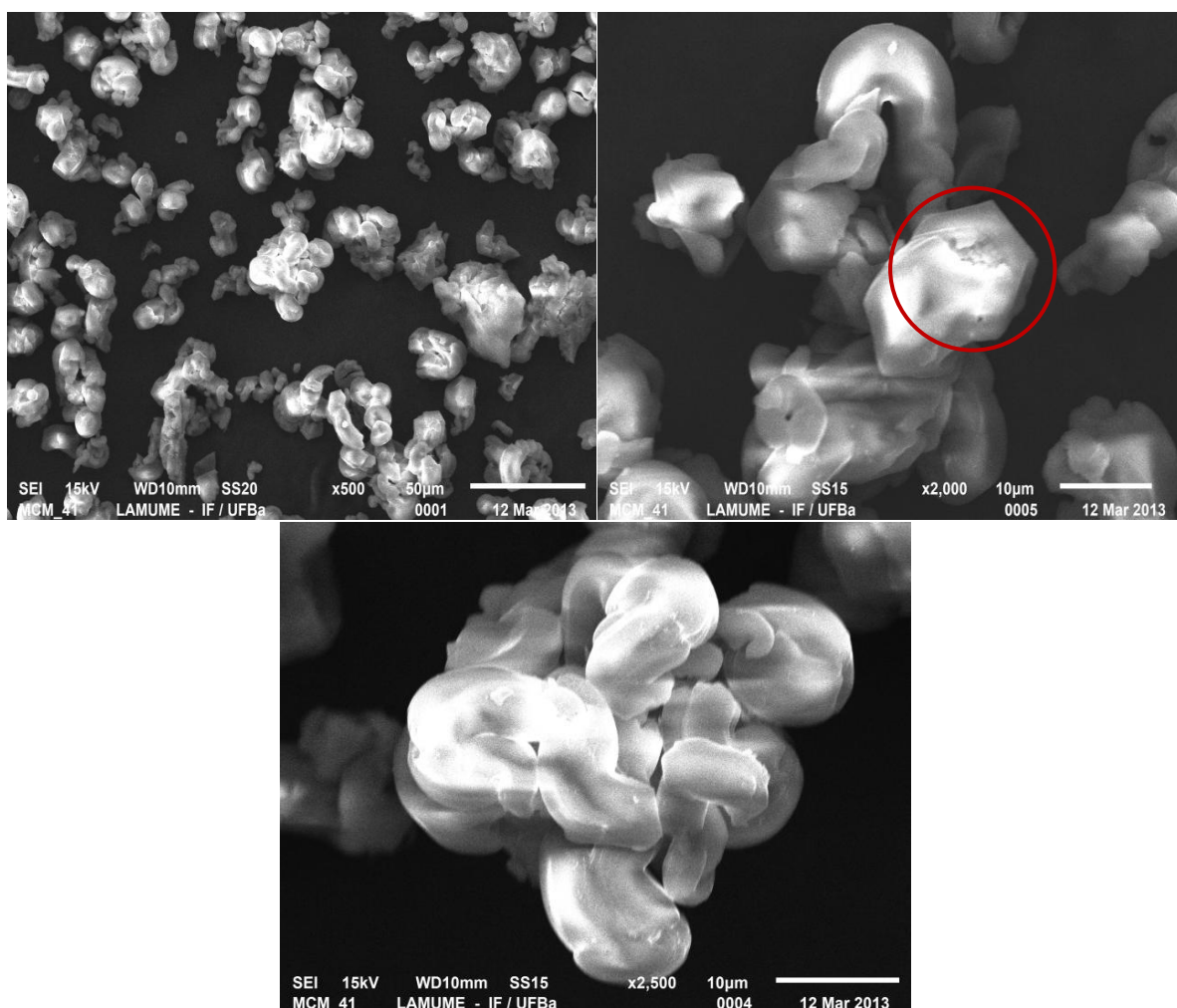


Figura 4.18. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da Amostra MCM-41 calcinada com ampliação de 500, 2000 e 2500x.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

alongados de formas arredondadas, que em alguns pontos exibem características hexagonais (CHEN, 2012; MEYNEM, 2009). Essa técnica tem resolução de imagem limitada, não revelando o empacotamento hexagonal de cilindros mesoporosos. Esta forma estrutural só pode ser vista através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), que utiliza a emissão de feixe de elétrons ao longo dos canais mesoporosos.

A Figura 4.19 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos óxidos de ferro (Fe_2O_3) e gálio ($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$; $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) com ampliação de 500 e 100 vezes, respectivamente. A micrografia do óxido de ferro revelou a formação de partículas aglomeradas, podendo ser vista com ampliação de 500 vezes, muito superior às micrografias dos óxidos de gálio (100x), indicando que o tamanho das suas partículas é inferior. A microscopia eletrônica de varredura das amostras de óxido de gálio na fase alfa ($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$) e beta ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) mostra que a morfologia das partículas é similar, sendo constituídos por agregados de partículas alongadas semelhantes a plaquetas, em concordância com trabalho anterior (LIANDI, 2012).

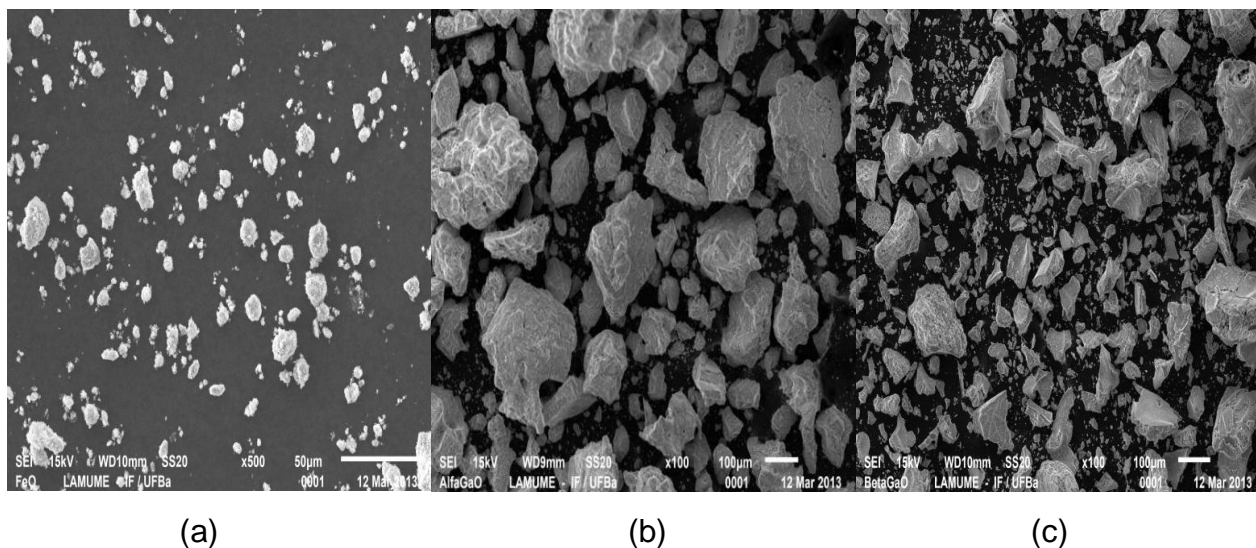


Figura 4.19. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos óxidos de ferro e gálio com ampliação de 500x e 100x, respectivamente: (a) Fe_2O_3 ; (b) $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$; (c) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4.20 ilustra as imagens do MEV das amostras de ferro e/ou gálio suportados em MCM-41. Observou-se que todas as amostras apresentaram a mesma morfologia do suporte MCM-41, indicando que a presença do ferro e/ou gálio não causou alterações significativas na forma dos sólidos obtidos. Em algumas micrografias, percebe-se a forma hexagonal das partículas, confirmando a existência da estrutura mesoporosa MCM-41. Da mesma maneira, as amostras suportadas mais ricas em ferro e/ou gálio (Figura 4.21) apresentaram morfologias similares àquela da MCM-41, do tipo bastonetes alongados de forma arredondadas quase semelhantes ao caracol, em concordância com trabalhos anteriores (HU, 2007; SAVIDHA, 2004).

Os espectros obtidos por microanálise de raios X com energia dispersiva (EDX) das amostras de ferro e/ou gálio suportado em MCM-41 estão apresentados na Figura 4.22 Essa técnica fornece a identificação e a concentração pontual de elementos nas amostras analisadas. Os resultados obtidos confirmam a presença dos metais ferro e/ou gálio no material mesoporoso MCM-41. Em todos os sólidos, foram observados os picos referentes ao elemento químico oxigênio e silício, relacionado à ligação Si-O da sílica mesoporosa MCM-41. Além disso, foram observados outros picos correspondentes ao ferro e/ou gálio, nas demais amostras. O pico associado ao carbono foi atribuído à fibra de carbono utilizada como suporte na análise das amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

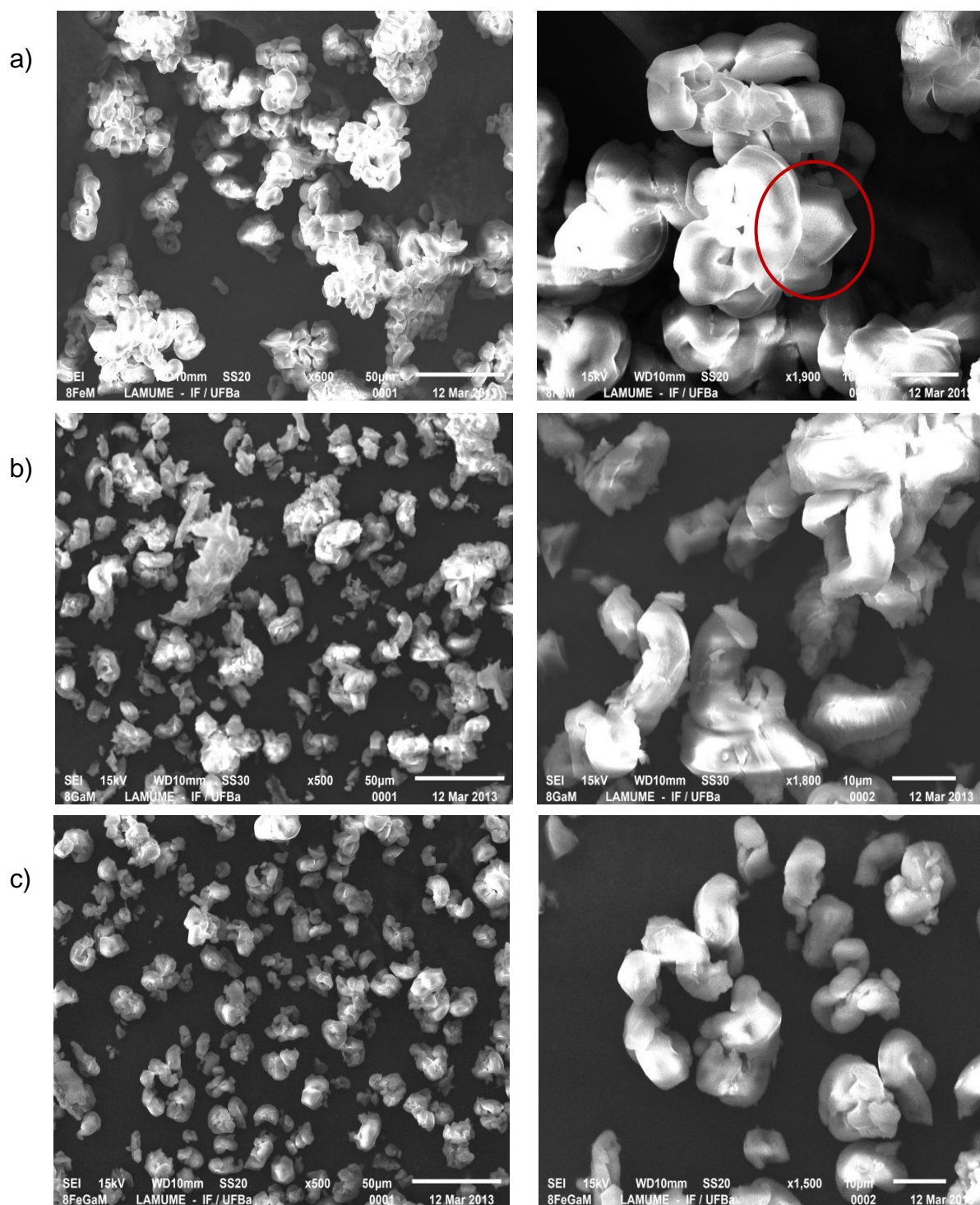


Figura 4.20. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras suportadas nas concentrações de 8×10^{-4} molar do metal: (a) 8Fe/MCM; (b) 8Ga/MCM; (c) 8FeGa/MCM.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

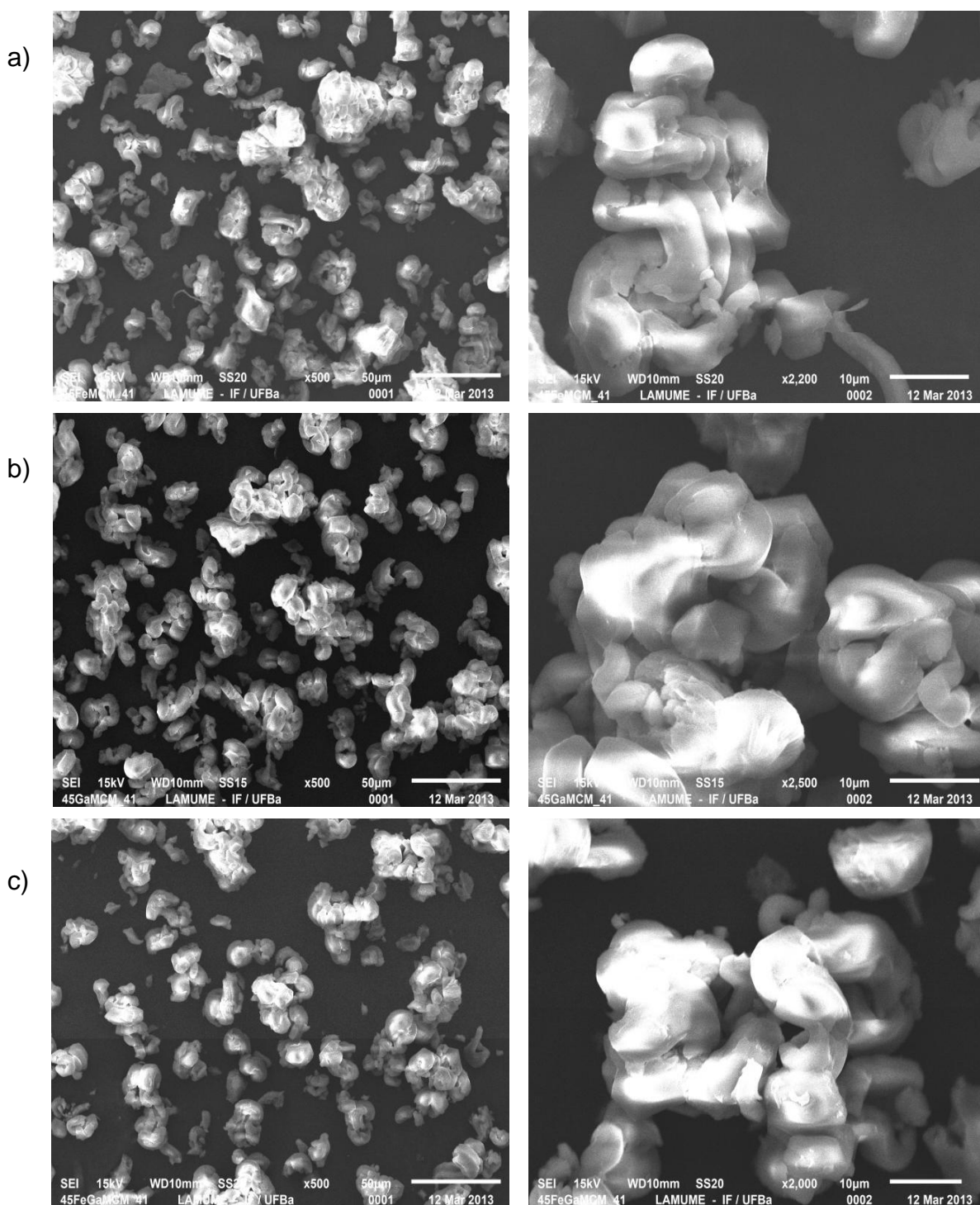


Figura 4.21. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras suportadas nas concentrações de 45×10^{-4} molar do metal: (a) 45Fe/MCM; (b) 45Ga/MCM; (c) 45FeGa/MCM.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

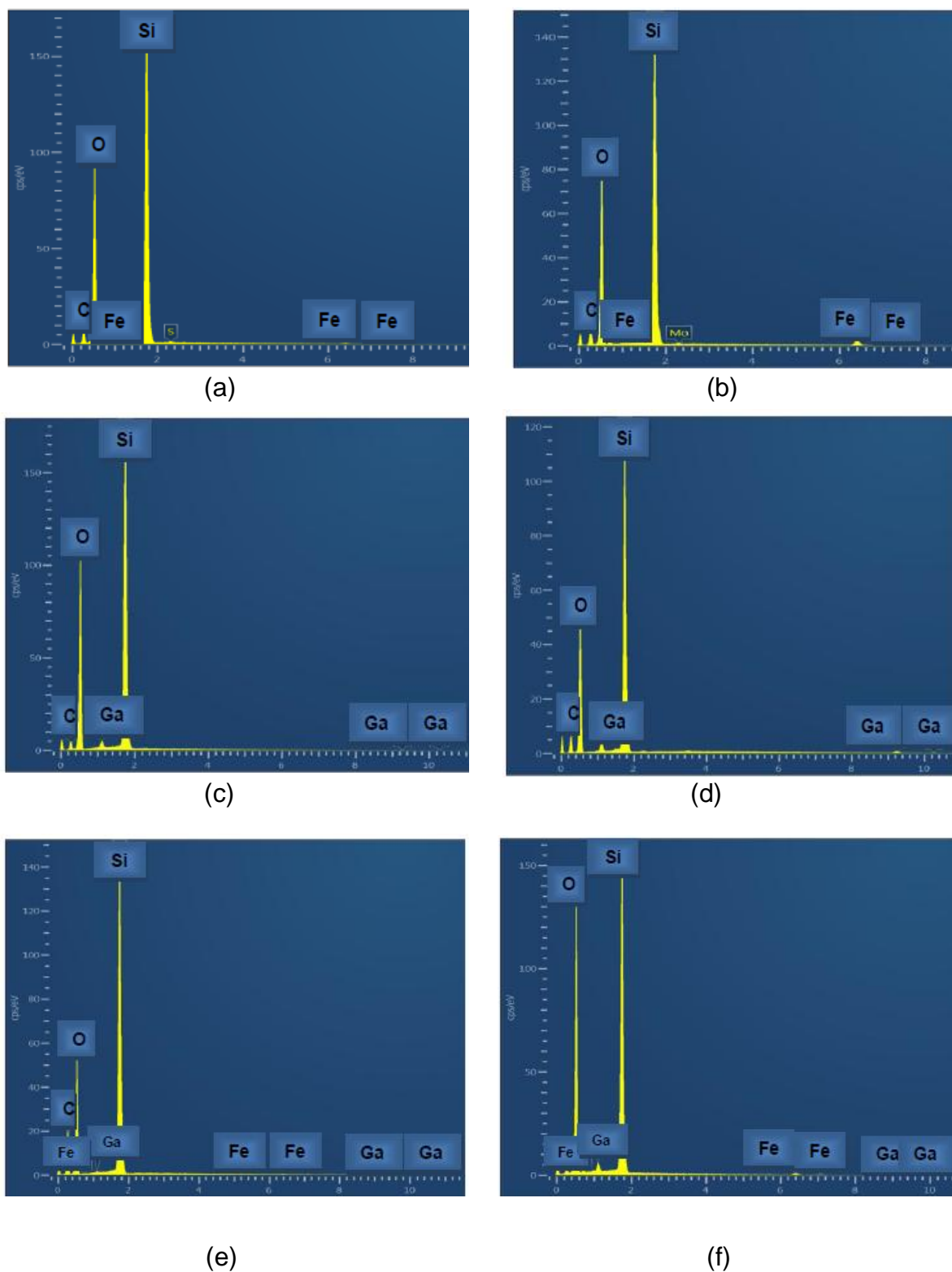


Figura 4.22. Espectros de microanálise de raios X com energia dispersiva (EDX) das amostras: (a) 8Fe/MCM; (b) 45Fe/MCM; (c) 8Ga/MCM; (d) 45Ga/MCM; (e) 8FeGa/MCM; (f) 45FeGa/MCM.

CONCLUSÃO

CAPÍTULO VI

6.0 CONCLUSÕES

6.1 O sólido mesoporoso MCM-41 pode ser obtido através do método hidrotérmico, a 140 °C, por 22 h, utilizando brometo de cetitrimetilamônio (direcionador de estrutura), hidróxido de tetrametilamônio (agente mineralizante), sílica e água, na razão molar 1,0 SiO₂, 0,175 CTMABr; 0,263 TMAOH e 27,4 H₂O. Os materiais mesoporosos obtidos apresentaram estruturas hexagonais bem organizadas e elevadas áreas superficiais específicas.

6.2 O uso do método de impregnação via úmida é adequado para a preparação de catalisadores baseados em ferro e/ou gálio (8×10^{-4} ou 45×10^{-4} molar do metal) suportado(s) em materiais mesoporosos do tipo MCM-41. As amostras apresentaram o mesmo perfil cristalográfico da sílica mesoporosa MCM-41 na região de alto ângulo (10°- 80°), não sendo identificadas fases referentes aos compostos de ferro e/ou gálio, provavelmente devido à baixa concentração dessas espécies no sólido. A ausência dessas fases sugere uma elevada dispersão do óxido de ferro e/ou de gálio, sobre a superfície do suporte MCM-41 e/ou a formação de fases amorfas.

6.3 Óxidos de ferro e/ou de gálio (8×10^{-4} ou 45×10^{-4} molar do metal) suportados em MCM-41, obtidos por impregnação, apresentam elevadas áreas superficiais específicas quando comparadas com os óxidos de ferro e gálio. Todas as amostras suportadas apresentaram isotermas do tipo IV, com dois laços de histerese, um do tipo H1 (atribuído a sólidos com poros cilíndricos abertos nas extremidades) e outro do tipo H4 (formado por agregados de partículas lamelares com poros do tipo

CONCLUSÃO

fenda), que são típicos de materiais mesoporosos, indicando a preservação da estrutura mesmo após a incorporação de espécies ferro e/ou gálio.

6.4 Amostras baseadas em ferro e/ou gálio (8×10^{-4} ou 45×10^{-4} molar do metal), suportadas em MCM-41, são reduzidas em altas temperaturas, quando comparadas com os óxidos puros, devido a fortes interações metal-suporte, tornando estes materiais mais resistentes a redução.

6.5. Sólidos baseados em óxido de ferro e/ou gálio (8×10^{-4} ou 45×10^{-4} molar do metal) suportados em MCM-41, obtidos por impregnação dos precursores dos metais, são catalisadores promissores para a desidrogenação do etilbenzeno, para produzir estireno, devido às suas elevadas áreas superficiais específicas ($> 400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e porosidade, associada à presença de mesoporos.

CAPÍTULO VII

7.0 PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação, pode-se propor o desenvolvimento dos trabalhos a seguir.

7.1 Avaliação da atividade catalítica dos materiais obtidos na reação de desidrogenação do etilbenzeno, na ausência e presença de dióxido de carbono, para a produção do estireno.

7.2 Preparação das amostras de ferro e/ou gálio suportado em MCM-41, utilizando outros métodos de incorporação do metal ao suporte como, por exemplo, o método de síntese direta, a fim de escolher o método mais eficaz.

7.3 Otimização do teor dos metais ferro e/ou gálio na estrutura do suporte mesoporoso MCM-41, visando a avaliar o seu desempenho catalítico na reação de desidrogenação do etilbenzeno para a produção do monômero estireno.

7.4 Desenvolvimento de novos estudos relacionados ao efeito da porosidade e da área superficial específica dos sólidos suportados, na reação de desidrogenação do etilbenzeno para a produção do estireno.

7.5 Sugerir o mecanismo reacional de atuação do catalisador mais ativo, na reação de desidrogenação do etilbenzeno, na ausência e presença de dióxido de carbono, com base em estudos cinéticos.

CAPÍTULO VII

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASLOU, R. M. M.; TAVASSOLI, A.; SOLTAN, J.; DALAI, A. K. Iron catalysts supported on carbon nanotubes for Fischer–Tropsch synthesis: Effect of catalytic site position. *Applied Catalysis A: General*, v. 367, p. 47–52, 2009.

ABDALLA, B. K.; ELNASHAIE, S. S. E. H.; ALKHOWAITE, S.; ELSHISHINIB, S. S. Intrinsic kinetics and industrial reactors modeling for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene on promoted iron oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 113, p. 89-102, 1994.

ADDIEGO, W. P.; LIU, W.; BOGER T. Iron oxide-based honeycomb catalysts for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, *Catalysis Today*, v. 69, p. 25–31, 2001.

ALEXÉEV, V. *Análise Quantitativa*. Porto: Editora Lopes da Silva, 1982.

ARAÚJO, A. S.; JARONIEC, M. Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis. *Thermochimica Acta*, v. 175-180, p. 363, 2000.

ATCHUDANA, R.; PANDURANGAN, A. The use of bimetallic MCM-41 mesoporous catalysts for the synthesis of MWCNTs by chemical vapor deposition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 355, p. 75–84, 2012.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAGHALHA, M.; EBRAHIMPOUR, O. Structural changes and surface activities of ethylbenzene dehydrogenation catalyst during deactivation. *Applied Catalysis A: General*, v. 326, p. 143-151, 2007.

BARBOSA, M. N. Síntese, Caracterização e Aplicação de MCM-41 Funcionalizado com Di-isopropilamina no Processo de Adsorção do Dióxido de Carbono; 2009, Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Rio Grande do Norte.

BATTISHA, I. K.; AFIFYA, H. H.; IBRAHIMB, M. Synthesis of Fe₂O₃ concentrations and sintering temperature on FTIR and magnetic susceptibility measured from 4 to 300K of monolith silica gel prepared by sol–gel technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 306, p. 211–217, 2006.

BECK, J. S.; VARTULI J. C.; ROTH W. J.; LEONOWICZ M. E.; KRESGE C. T.; SCHMITT K. D.; CHU C. T-W.; OLSON D. H.; SHEPPARD E. W.; MCCULLEN S. B.; HIGGINS J. B.; SCHLENKERT J. L. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

BERLINI, J. L.; OTJACQUES, C; HERRIER, G.; SU, B. Kinetic study of MCM-41 synthesis. *Journal Inorganic Material*. v. 3, p. 75-86, 2001.

BUENO, W. A. *Manual de Espectroscopia Vibracional*. MC Graw-Hill, São Paulo, 1989.

CABRAL, A. J. O.; OGASAWARA, T.; TAVARES, M. Preparação de óxido de ferro sub-micrométrico para aplicação em cerâmicas magnéticas por moagem de alta energia. *Revista Matéria*, v. 6, nº 1, p. 1, 2001.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAO, Y. C.; JIANG, X. Z. Supported platinum–gallium catalysts for selective hydrodechlorination of CCl₄. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 242, p. 119–128, 2005.

CARREÑO, M. L. V.; GARCIA, I. T. S.; SANTOS, L. P. S.; FABBRO, M. T.; KEYSON, D.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; FAJARDO, H. V.; PROBST, L. F. D. Nanocompósitos cerâmicos a partir do processo de moagem Mecânica de alta energia. *Química Nova*, v.31, n° 5, p.962-968, 2008.

CAVANI, F.; TRIFIRO, F. Alternative process for the production of styrene. *Applied Catalysis A*, v. 133, p. 219-239, 1995.

CHALIHA, S.; BHATTACHARYYA, K. G. Wet oxidative method for removal of 2,4,6-trichlorophenol in water using Fe(III), Co(II), Ni(II) supported MCM41 catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 728–736, 2008.

CHE, M.; CLAUSE, O; MARCILLY, C. Supported catalysis. In: ERL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. *Preparation of solid catalyst*, 1ª Edição . Weinheim: Wiley-VCH, p. 650, 1999.

CHEN C. Y.; BURKETT, S.L.; LI, H. X.; DAVIS, M. E.; *Studies on Mesoporous Materials II. Synthesis Mechanism of MCM-41*. *Microporous Materials*, v.2, p. 27-34, 1993.

CHEN, S.; QIN, Z.; SUN, A.; WANG, J. Theoretical and Experimental Study on Reaction Coupling: Dehydrogenation of Ethylbenzene in the Presence of Carbon Dioxide. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 15, p. 11-20, 2006.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHEN, H. L.; ZHANG, K.; WANG, Y. M. Steam-assisted crystallization of TPA+ exchanged MCM-41 type mesoporous materials with thick pore walls. *Materials Research Bulletin*, v. 47, 1774–1782, 2012.

CHEN, S.; QIN, Z.; WANG, G.; DONG, M.; WANG, J. Promoting effect of carbon dioxide on the dehydrogenation of ethylbenzene over silica-supported vanadium catalysts. *Fuel*, disponível on-line 16 de junho de 2012.

CHU, C. United States Patent 4,720,604, Mobil Oil Cooperation. 1988.

CHUNG, J-K.; YUAN, W.; LIU, G.; ZHENG, J. Investigation of bioactivation and toxicity of styrene in CYP2E1 transgenic cells. *Toxicology*, v. 226, p. 99-106, 2006.

CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. 1ª Edição. Editora Moderna. p.17-18,1981.

CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, *Chemical Reviews*, v. 97, p. 2373-2419, 1997.

COSTA, A. A.; GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; BRAGA, V. S.; SANTOS, M. M.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Immobilization of Fe, Mn and Co tetraphenylporphyrin complexes in MCM-41 and their catalytic activity in cyclohexene oxidation reaction by hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 282, p. 149–157, 2008.

COUTER, K.; GOODMAN, D. W.; MOORE, R. G. Kinetics of the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over unpromoted and K-promoted model iron oxide catalysts. *Catalysis Letter*, v. 31, nº 1, p. 1-8, 1995.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DÍAZ I.; LANGSTON P.; OVEJERO G.; ROMERO M. D.; DÍEZ E. Purification process design in the production of styrene monomer. *Chemical Engineering and Processing*, v. 49, p. 367–375, 2010.

DECYK, P.; TREJDA, M.; ZIOLEK, M. Iron containing mesoporous solids: preparation, characterisation, and surface properties. *C. R. Chimie*, v. 8, p. 635–654, 2005.

DOW CHEMICAL. Nossa Empresa: História no Brasil - 1990. Disponível em: <<http://www.dow.com/brasil/>> Acesso em: 20. Fev.. 2013.

DULAMITA, N.; MAICANEANU, A.; SAYLE, D. C.; STANCA, M.; CRACIUN, R.; OLEA, M.; AFLOROAEI, C.; FODOR, A. Ethylbenzene dehydrogenation on Fe₂O₃-Cr₂O₃-K₂CO₃ catalysts promoted with transitional metal oxides. *Applied Catalysis A: General*, v. 287 p. 9–18, 2005.

DURÃES, L.; OLIVEIRA, O.; BENEDINI L.; COSTA, B. F. O.; BEJA, A. M.; PORTUGAL, A. Sol-gel synthesis of iron (III) oxyhydroxide nanostructured monoliths using Fe(NO₃)₃·9H₂O/ CH₃CH₂OH/ NH₄OH ternary system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 72, p. 678-684, 2011.

FERREIRA, M. L. O. Propriedades Catalíticas do Ouro Suportado em Materiais Mesoporosos; 2008, Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

FIGUEIREDO, J.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, p. 54, 1989.

FLANIGEN, E. M., Chapter 2: Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective. *Studies Surface Science Catalysis*, Elsevier, v. 58, p.13-34, 1991.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GAYDHANKAR, T.R.; SAMUEL, V.; JHA, R. K.; KUMAR, R.; JOSHI, P.N. Room temperature synthesis of Si-MCM-41 using polymeric version of ethyl silicate as a source of silica. *Materials Research Bulletin*, v. 42, p. 1473–1484, 2007.

GOMES, H.T.; SELVAM, P.; DAPURKAR, S. E.; FIGUEIREDO, J. L.; FARIA, J.L. Transition metal (Cu, Cr, and V) modified MCM-41 for the catalytic wet air oxidation of aniline. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 86, p. 287–294, 2005.

GRECCO, S. T.; RANGEL, M. C. Zeolitas hierarquicamente estruturadas. *Química Nova*, v. 36, n° 1, p. 131-142, 2013.

GRUN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, p. 207–216, 1999.

HIRANO, T. Active phase in potassium-promoted iron-oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene. *Applied Catalysis*, v. 26, p. 81-90, 1986 (B).

HOLTZ, R. D. Obtenção de catalisadores de vanádio e magnésio suportados em carvão ativado para produção de estireno. 2008. Dissertação (mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

HOLTZ, R. D.; OLIVEIRA, S. B.; FRAGA, M. A.; RANGEL, M. C. Synthesis and characterization of polymeric activated carbon-supported vanadium and magnesium catalysts for ethylbenzene dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, v. 350, p. 79-85. 2008.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HONG, D-Y.; VISLOVSKIY, V. P.; HWANG, Y. K.; JHUNG, S. H.; CHANG, J-S. Dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide over MgO-modified Al₂O₃-supported V–Sb oxide catalysts. *Catalysis Today*, v. 131, p. 140-145, 2008.

HOU, Y.; WU, L.; WANG, X.; DING, Z.; LI, Z.; FU, X. Photocatalytic performance of α -, β -, and γ -Ga₂O₃ for the destruction of volatile aromatic pollutants in air. *Journal of Catalysis*, v. 250, p. 12–18, 2007.

HU, J.; ZHOU, L.; HAN, X.; LIU, H.; HU, Y. The complex morphologies of Ti-MCM-41 templated by Gemini surfactant. *Materials Research Bulletin*, v. 42, p. 102–112, 2007.

HU, X.; LAM, F. L. Y.; CHEUNG, L. M.; CHAN, K. F.; ZHAO, X. S.; LU, G. Q., Copper/MCM-41 as catalyst for photochemically enhanced oxidation of phenol by hydrogen peroxide. *Catalysis Today*, v. 68, p. 129–133, 2001.

HUANG, R.; LAN, B.; CHEN, Z.; YAN, H.; ZHANG, Q.; BING, J.; LI, L. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid over MCM-41 and Fe loaded MCM-41. *Chemical Engineering Journal*, v. 180, p. 19– 24, 2012.

IRÚN, O.; SADOSCHE, S.-A.; LASOBRAS, J.; SOLER, J.; FRANCÉS, E.; HERGUIDO, J.; MENÉNDEZ, M. Catalysts for the production of styrene from ethylbenzene: Redox and deactivation study. *Catalysis Today*, v. 203, p. 53–59, 2013.

JI, M.; CHEN, G.; WANG, J.; WANG, X.; ZHANG, T. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with CO₂ over iron oxide-based catalysts. *Catalysis Today*, v. 158, p. 464–469, 2010.

JONG, K. P. Basic principles and tools. In: JONG, K. P. *Synthesis of solid catalyst*, 1^a ed. Weinheim: Wiley-VCH, p. 423, 2009.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KAZANSKY, V. B.; SUBBOTINA, I. R.; SANTEN, R. A.; HENSEN, E. J. M. DRIFTS study of the chemical state of modifying gallium ions in reduced Ga/ZSM-5 prepared by impregnation I. Observation of gallium hydrides and application of CO adsorption as a molecular probe for reduced gallium ions. *Journal of Catalysis*, v. 227, p. 263–269, 2004.

KHALIL, K. M. S.; KHALAF, M. M.; MOHRAN, H. S.; ELSAMAHY, A. A. Direct formation of iron oxide/MCM-41 nanocomposites via single or mixed n-alkyltrimethylammonium bromide surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 368, p. 56–63, 2012.

KHATAMIAN, M.; KHANDAR, A. A.; HAGHIGHI, M.; GHADIRI, M. Nano ZSM-5 type ferrisilicates as novel catalysts for ethylbenzene dehydrogenation in the presence of N₂O. *Applied Surface Science*, v. 258, 865– 872, 2011.

KONG, C.; LU, J.; YANG, J.; WANG, J. Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a zeolite silicalite-1 membrane reactor. *Journal of Membrane Science*, v. 306, p. 29-35, 2007.

KOSSLICK, H.; LISCHKE, G.; WALTHER, G.; STOREK, W.; MARTIN, A.; FRICKE, R. Physico-chemical and catalytic properties of Al-, Ga- and Fe-substituted mesoporous materials related to MCM-41. *Microporous Materials*, v. 9, p. 13-33, 1997.

KOTARBA, A.; BIENIASZ, W.; KUSTROWSKI, P.; STADNICKA, K.; SOJKA, Z. Composite ferrite catalyst for ethylbenzene dehydrogenation: Enhancement of potassium stability and catalytic performance by phase selective doping. *Applied Catalysis A: General*, v. 407, p. 100–105, 2011.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KRUK, M.; SAYARI, A.; JARONIEC, M. Thermogravimetric characterization of mesoporous molecular sieves. *Studies in Surface Science Catalysis*, v. 129, p. 567-572, 2000.

KUHRS, C.; ARITA, Y.; WEISS, W.; RANKE, W.; SCHLÖGL, R. Understanding heterogeneous catalysis on an atomic scale: a combined surface science and reactivity investigation for the dehydrogenation of ethylbenzene over iron oxide catalysts. *Topics in Catalysis*, v. 14, p. 111-123, 2001.

KUŚTROWSKI, P. Quenching of potassium loss from styrene catalyst: Effect of Cr doping on stabilization of the $K_2Fe_{22}O_{34}$ active phase, *Journal of Catalysis*, v. 239, p. 137–144, 2006.

KUSTROWSKI, P.; SUŁKOWSKA, D.; CHMIELARZ, L.; ŁASOCHA, A. R.; DZIEMBAJ, R. Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg–Al oxides in the aldol condensation of acetone. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 78, p. 11–22, 2005.

LAN, B.; HUANG, R.; LI, L.; YAN, H.; LIAO, G.; Wang, X.; ZHANG, Q. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution using Fe-MCM-41 as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 219, p. 346–354, 2013.

LEE, E. H. Iron oxide catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of steam, *Catalysis Review*, v. 8, p. 285, 1973.

LEI, Z.; BAI, S.; DANG, L.; XIA, H.; XU, Q.; CAO, Y.; AN, L.; ZHAO, M.; LO, A.; LIU, S. $Fe_2O_3/SBA-15$ catalyst synthesized by chemical vapor infiltration for Friedel–Crafts alkylation reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 123, p. 306–313, 2009.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LENSVELD, D. J.; MESU, J. G.; DILLEN, A. J.; JONG, K. Synthesis and characterisation of MCM-41 supported nickel oxide catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 44-45, p. 401-407, 2001.

LI, W. Y.; LETTMANN, C.; MAIER, W. F. Amorphous porous M_xTi mixed oxides as catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Catalysis Letters*, v. 69, p. 181-188, 2000.

LI, Z.; SHANKS B. H. Role of Cr and V on the stability of potassium-promoted iron oxides used as catalysts in ethylbenzene dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, v. 405, p. 101–107, 2011.

LI, L.; WEI, W.; BEHRENS, M. Synthesis and characterization of α -, β -, and γ - Ga_2O_3 prepared from aqueous solutions by controlled precipitation. *Solid State Sciences*, v. 14, p. 971-981, 2012.

LI, Z.; GAO, L.; ZHENG, S. SEM, XPS, and FTIR studies of MoO_3 dispersion on mesoporous silicate MCM-41 by calcinations. *Materials Letters*, v. 57, p. 4605– 4610, 2003.

LIN, J.-N.; WAN, B.-Z. Effects of preparation conditions on gold/Y-type zeolite for CO oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 41, p. 83–95, 2003.

LIU, W.; ADDIEGO, W. P.; SORENSEN, C. M. Monolith Reactor for the Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, p. 3131-3138, 2002.

LOK, M. Coprecipitation. In: JONG, K.P. *Synthesis of solid catalyst*, 1^a ed. Weinheim: Wiley-VCH, p. 423, 2009.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LUNA, F. J. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, v. 24, p. 885-892, N°6, 2001.

MACIÁ-AGULLÓ, J. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; WILD, U.; SU, D. S.; SCHLÖGL, R. Oxygen functional groups involved in the styrene production reaction detected by quasi in situ XPS. *Catalysis Today*, v. 102–103, p. 248–253, 2005.

MEIMA, G. R.; MENON, P. G., Catalyst deactivation phenomena in styrene production, *Applied Catalysis A: General*, v. 212, p. 239–245, 2001.

MEYNEM, V.; COOL P.; VANSANT, E. F. Verified Syntheses of Mesoporous Materials. *Microporous Mesoporous Materials*, v. 125, p. 170-223, 2009.

MIMURA, N.; TAKAHARA, I.; SAITO, M.; HATTORI, T.; OHKUMA, K.; ANDO, M. Dehydrogenation of ethylbenzene over iron oxide-based catalyst in the presence of carbon dioxide, *Catalysis Today*, volume 45, p. 61-64, 1998.

MIMURA, N.; SAITO, M. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in the presence of carbon dioxide, *Catalysis Today*, volume 55, p. 173–178, 2000.

MIYAKOSHI, A.; UENO, A.; ICHIKAWA, M. XPS and TPD characterization of manganese-substituted iron-potassium oxide catalysts which are selective for dehydrogenation of ethylbenzene into styrene. *Applied Catalysis*, v. 219, p. 249-258, 2001.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MOKHONOANA, M.; COVILLE, N. J. Highly Loaded Fe-MCM-41 Materials: Synthesis and Reducibility Studies Materials, v. 2, p, 2337-2359, 2009.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. J. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. Journal of hazardous materials B, v. 137, p.762-811, 2006.

MUHLER, M.; SCHLOGL, R.; ERTL, G. The Nature of the Iron Oxide-Based Catalyst for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene. 2. Surface Chemistry of the Active Phase. Journal of Catalysis, v. 138, p. 413-444, 1992.

MUHLER, M.; SCHLÖGL, R.; RELLER, A.; ERTL, G. The nature of the active phase of the Fe/K catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene, Catalysis Letters, v. 2, p. 201-210, 1989.

MUHLER, M.; SCHUTZE, J.; WESEMAMM, M.; RAYENT, T.; DENT, T.; ERTL, G. The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. 1. solid-state chemistry and bulk characterization Journal Catalysis, v. 126, p. 339-360, 1990.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Ed. Wiley-Interscience, New York, 1976.

NASRAZADANI, S.; NAMDURI, H. Study of phase transformation in iron oxides using Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B, v. 61, p. 565–571, 2006.

NIEMANTSVERDIET, J. W. Spectroscopy in Catalysis. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NESTERENKO, N. S.; PONOMOREVA, O. A.; YUSCHENKO, V. V.; IVANOVA, I. I.; TESTA, F.; DI RENZO, F.; FAJULA, F. Dehydrogenation of ethylbenzene and isobutane over Ga- and Fe-containing mesoporous silicas. *Applied Catalysis A: General*, v. 254, p. 261-272, 2003.

NOWAK, I.; MISIEWICZ, M.; ZIOLEK, M.; KUBACKA, A.; CORBERÁN, V. C.; SULIKOWSKI, B. Catalytic properties of niobium and gallium oxide systems supported on MCM-41 type materials. *Applied Catalysis A: General*, v. 325, p. 328–335, 2007.

OH, S. W.; AYALA, N.; BROADBELT, L. J. Mechanistic interpretation of base-catalyzed depolymerization of polystyrene. *Catalysis Today*, v. 55, p. 161-171, 2000.

OHISHI, Y.; KAWABATA, T.; SHISHIDO, T.; TAKAKI, K.; ZHANG, Q.; WANG, Y.; TAKEHIRA, K. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 230, p. 49-58, 2005.

OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C. Desidrogenação do etilbenzeno sobre compostos de ferro e alumínio. *Química Nova*, v. 26, p. 170-176. 2003.

OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C. Desidrogenação do etilbenzeno sobre compostos de ferro e alumínio. *Química Nova*, v. 26, p. 37-41, 2005.

OLIVEIRA, S. B.; BARBOSA, D. P.; MONTEIRO, A. P. de M.; RABELO, D.; RANGEL M. do C. Evaluation of copper supported on polymeric spherical activated carbon in the ethylbenzene dehydrogenation. *Catalysis Today*, v. 133–135, p. 92–98, 2008.

ON, D. T.; DESPLANTIER-GISCARD, D.; DANUMAH, C.; KALIAGUINE, S, Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. *Applied Catalysis A:General*, v. 222, n. 1-2, p. 299-357, 2001.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

OTTO, C. R. N. Preparação, caracterização e avaliação de óxidos de ferro e cobalto suportados em carvão ativado polimérico como catalisador na reação de desidrogenação do etilbenzeno. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás. 2010.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, v. 34 p. 281-305, 1997.

PEREIRA, M. F. R.; FIGUEREDO, J. L.; ÓRFÃO, J. J. M.; SERP, P.; KALCK, P.; KIHN, Y. Catalytic activity of carbon nanotubes in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Carbon*, v. 42, p. 2807-2813, 2004.

PETROBRAS. Produtos e Serviços: Mercado e Aplicações. Disponível em: <<http://www.innova.ind.br>> Acesso em: 15. dez. 2012.

PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, v. 41, p. 129-137, 1998.

POMOVERA, O. A.; YUSCHENKO, V. V.; IVANOVA, I. I.; PASQUA, L.; TESTA, F.; DI RENZO, F. *Studies in Surface and Catalysis*, v. 54, E. Van Steen, L. H. Callanan and Claeyes (Editors), Elsevier B. V. All rights reserved, 2004.

POPOVA, M.; SZEGEDI, A.; CHERKEZOVA-ZHELEVAC, Z.; MITOVIC, I.; KOSTOVAC, N.; TSONCHEVA, T. Toluene oxidation on titanium- and iron-modified MCM-41 materials. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 226–232, 2009.

POPOVA, M.; SZEGEDI, Á.; LÁZAR, K.; KÁROLY, Z. The physico-chemical and catalytic properties of ferrite-containing MCM-41. *The physico-chemical and catalytic*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

properties of ferrite-containing MCM-41 and SBA-15 materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 151, p. 180–187, 2012.

PREVIDELLO, B. A. F.; CARVALHO, F. R.; TESSARO, A. L.; SOUZA, V. R.; HIOKA, N. O pKa de indicadores ácido-base e os efeitos de sistemas coloidais. *Química Nova*, v. 29, p. 600-606, 2006.

PRICE, G. L.; KANAZIREV, V. Ga₂O₃/HZSM-5 Propane Aromatization Catalysts: Formation of Active Centers via Solid-State Reaction. *Journal of Catalysis*, v. 126, p. 267-278, 1990.

QIAO, Y.; MIAO, C.; YUE, Y.; XIE, Z.; YANG, W.; HUA, W.; GAO, Z. Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as new catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.119, p. 150–157, 2009.

RAICHELE, A.; MOSER, S.; TROA, Y.; HUNGER, M.; WEITKAMP, J. Gallium-containing zeolites- valuable, catalysts for the conversion of cycloalkanes into a premium synthetic steamcracker feedstock catalysis communications, vol 2, p. 23-29, 2001.

RAMOS, M. S.; SANTOS, M. S.; GOMES, L. P.; RANGEL, M. C. The influence of dopants on the catalytic activity of hematite in the ethylbenzene dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, v. 341, p. 12–17, 2008.

RODRIGUEZ-REINOSO, F; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in colloid and interface science*, v. 76-77, p.271-294. 1998.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ROMBI, E.; FERINO, I.; MONACI, R.; PICCIAU, C.; SOLINAS, V.; BUZZONI, R. Toluene ammoxidation on γ -Fe₂O₃-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 266, p. 73–79, 2004.

SANTOS, M. S. Efeito do Lantânio nas Propriedades de Catalisadores de Ferro para a Produção de Estireno. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2007.

SAVIDHA, R.; PANDURANGAN, A. Vapour phase isopropylation of phenol over zinc- and iron-containing Al-MCM-41 molecular sieves. *Applied Catalysis A: General*, v. 262, p. 1–11, 2004.

SAYARI, A. Periodic Mesoporous Materials: Synthesis, Characterization and Potential Applications. *Studies in Surface Science Catalysis*, v. 102, p. 1-46, 1996.

SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Synergia Editora. p. 181-316, 2011.

SELVARAJ, M.; PANDURANGAN, A.; SESHADRI, K. S.; SINHA, P. K.; LAL, K. B. Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al. *Applied Catalysis A: General*, v. 242, p. 347–364, 2003.

SELVARAJ, M.; SINHA, P. K.; LEE, K.; AHN, I.; PANDURANGAN, A.; LEE, T. G. Synthesis and characterization of Mn-MCM-41 and Zr-Mn-MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 78, p. 139–149, 2005.

SERAFIN, I.; KOTARBA, A.; GRZYWA, M.; SOJKA, Z.; BÍNCZYCKA, H.; KÚSTROWSKI, P. Quenching of potassium loss from styrene catalyst: Effect of Cr doping on stabilization of the K₂Fe₂₂O₃₄ active phase. *Journal of Catalysis*, v. 239, p.137-144, 2006.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SHIJU, N. R.; ANILKUMAR, M.; MIRAYKAR, S. P.; GOPINATH, C. S.; RAO, B. S.; SATYANARAY, C. V. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over vanadia-alumina catalysts in the presence of nitrous oxide: structure-activity relationship. *Journal of Catalysis*, v. 230, p 484-492, 2005.

SHREVE, M. R.; BINK, A. J. *Indústrias de Processos Químicos*. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, p. 140, 1977.

SIERRAALTA, A.; ANEZ, R.; EHRMANN, E. ONIOM study of Ga/SAPO-11 catalyst: Species formation and reactivity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 271, p. 185–191, 2007.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems: with special reference to the determination of surface area and porosity, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, v. 54, p. 2201-2218, 1982.

SILVERSTEIN, K. M.; BOSSLER, G. C.; MORRIL T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Guanabara Koogan S.A., quinta edição, 1991.

SPRINGUEL-HUET, M.; SUN, K.; FRAISSARD, J. On the roughness of the internal surface of MCM-41 materials studied by ^{129}Xe NMR. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 33, p. 89-95, 1999.

STUART, B. (2004). *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Ltd., Australia.

SUN, A. I.; QIN, Z. F.; WANG, J. G. Reaction coupling of ethylbenzene dehydrogenation with water-gas shift. *Applied Catalysis A: General*, v. 234, p. 179 - 189, 2002.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

TSONCHEVA, T.; ROSENHOLM, J.; TEIXEIRA, C. V.; DIMITROV, M.; LINDEN, M.; MINCHEV, C. Preparation, characterization and catalytic behavior in methanol decomposition of nanosized iron oxide particles within large pore ordered mesoporous silicas. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 89, p. 209–218, 2006.

VARGAS, O. A. G.; HEREDIA, J. A. R.; CASTELLANOS, A. M.; CHEN, L. F. ; WANG, J. A. Cerium incorporating into MCM-41 mesoporous materials for CO. *Materials Chemistry and Physics*, v. 139, p. 125-133, 2013.

VELU, S.; WANG, L.; OKAZAKI, M. Characterization of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing copper and zinc and their catalytic performance in the selective oxidation of alcohols to aldehydes . *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 54, p. 113-126, 2002.

VO, V.; MINH, N. V.; LEE, H. I.; KIM, J. M.; KIM, Y.; KIM, S. J. Synthesis and characterization of Co–Fe Prussian blue nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, v. 44, p. 78–81, 2009.

WAN, Y.; ZHAO, D. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chemical Reviews*, v. 107, p. 2821-2860, 2007.

WANG, Y.; ZHANG, Q.; SHISHIDO, T.; TAKEHIRA, K. Characterizations of Iron-Containing MCM-41 and Its Catalytic Properties in Epoxidation of Styrene with Hydrogen Peroxide. *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 186-196, 2002.

WONG, S., LIN, H., MOU C. Tubular MCM-41-supported transition metal oxide catalysts for ethylbenzene dehydrogenation reaction, *Applied Catalysis A: General*, v. 198, p. 103–114, 2000.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WU, Q.; HU, X.; YUE, P. L.; ZHAO, X. S.; LU, G. Q. Copper/MCM-41 as catalyst for the wet oxidation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 32, p. 151–156, 2001.

YARIV, S. H.; MENDELOVICI, E. The effect of degree of crystallinity on the infrared spectrum of hematite. *Applied Spectroscopy*, v. 33, issue 4, p. 410-411, 1979.

UNIGEL. A Unigel: Quem Somos. Disponível em: <<http://www.unigel.com.br>> Acesso em: 15. dez. 2012.

XIA, H.; SUN, K.; FAN, F.; SUN, K.; SU, W.; FENG, Z.; YING, P.; LI, C. Effect of extra-framework gallium on the structure of iron species in Fe/ZSM-5. *Journal of Catalysis*, v. 259, p. 269–275, 2008.

ZHANG, W.; RATCLIFFE, C.; MOUDRAKOVSKI, I. L.; TSE, J. S.; MOU, C.-Y.; RIPMEESTER, J. A. Characterization of the location and interfacial states of gallium in gallium/MCM-41 composites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 79, p. 195-203, 2005.

ZHAO, X.S.; LU, G.Q.; HU, X. Characterization of the structural and surface properties of chemically modified MCM-41 material. *Microporous Mesoporous Materials*, v. 41, p. 37–47, 2000.

ZHENG, B.; HUA, W.; YUE, Y.; GAO, Z. Dehydrogenation of propane to propene over different polymorphs of gallium oxide. *Journal of Catalysis*, V. 232, p. 143-151, 2005.

ZHENG, Y.; LI, Z.; ZHENG Y.; SHEN, X.; LIN, L. Synthesis and characterization of Fe–Ce–MCM-41. *Materials Letters*, v. 60, p. 3221–3223, 2006.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ZHU, X. M.; SCHÖN, M.; BARTMANN, U.; VEEN, A.C.; MUHLER, M. The dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over a potassium-promoted iron oxide-based catalyst: a transient kinetic study. *Applied Catalysis A: General*, v. 266, p. 99–108, 2004.

ZIELINSKI, J.; ZGLINICKA, I.; ZNAK, L.; KASZKUR, Z. Reduction of Fe₂O₃ with hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, v. 381, p. 191–196, 2010.