



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
GRUPO DE ESTUDOS EM CINÉTICA E CATÁLISE



ANA PAULA DE MELO MONTEIRO

**Influência do método de preparação nas propriedades do
óxido de ferro suportado**

SALVADOR-BA

Agosto/2005

ANA PAULA DE MELO MONTEIRO

**Influência do método de preparação nas propriedades do
óxido de ferro suportado.**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química, Instituto de Química,
Universidade Federal da Bahia, como Requisito
para obtenção do grau de Mestre em Química.**

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

SALVADOR-BA

Agosto/2005

**A meu pai Warner,
minha mãe Olga e
minhas irmãs Daniela e Fernanda.**

Agradecimentos

A professora Maria do Carmo por ter depositado sua confiança em mim, orientando-me nesses dois anos e ajudando-me quando necessário.

A professora Emilia Lima da Universidade Federal de Goiás que é uma das responsáveis pela minha formação. Pelo apoio e colaboração na realização deste trabalho. E Thiago Rosa (iniciação científica) por ceder as amostras de fluído magnético.

Aos meus colegas do GECCAT, que colaboraram de forma direta e indireta na realização deste trabalho, que são: Alcinéia, Antônia, Luis, Soraia, Luciene, Nilo, Peterson, Joselito, Dino, André, Nilson, LÍlian, Karla, Rodrigo, Adriana Caíres, Edgardo, Simone e Jorge. Em especial, Manuela por ajudar na otimização do teste catalítico. Márcia e Leonardo por ajudar a tratar as figuras e Marcelo meu primeiro filho, por ter me entendido nos momentos difíceis.

Aos colaboradores do GECCAT, que fizeram possível a realização deste trabalho, Sr. Pereira, Sr. Vitor e Sr. Dorisvaldo.

Aos professores do Instituto de Química, em especial, SÍlvio tão prestativo e que também é um amigo.

Ao pessoal da Biblioteca, em especial Dona Ana por seus abraços calorosos.

Aos funcionários do Instituto de Química, especialmente, Neide, Titio, Reis, Paulo e Cristóvão.

As pessoas especiais, que fizeram parte dessa história, Airam, Isley, Valéria, LÍlian, Tadeu, Ed, Olivalter, Fabio, Michelle e Lívia.

Aos amigos Fábio e Rennan, pela disposição e paciência nas medidas de análise química.

Aos meus amigos de Goiânia, que sempre se fizeram presentes, Lê, Bomba, Du, Thiago, Dan, Carol, Harley e Camila.

Aos meus amigos, Guillermo, Maurício, pela amizade.

Aos meus amigos, Robert e Renato que abriram as portas de suas casas com seus divertidos almoços de domingo e me fizeram sentir em casa.

A Dona Antonina, que abriu as portas de sua casa para me receber quando cheguei em Salvador.

Ao meu grande amigo, Sérgio Botelho, pela dedicação e entusiasmo tanto nos momentos de labuta quanto de descontração.

Ao companheiro Ney, por seu apoio e inestimável paciência.

A minha amiga-irmã, Alliny, que com seus longos telefonemas fizeram a distância entre nós parecer menor.

Aos meus amigos-irmãos, Rodrigo e Manoel que dividiram alegrias e tristezas durante esses dois anos em nossa casa e que suportaram minha TPM. Agradeço a Deus por terem colocado vocês no meu caminho e talvez por estarmos tão perto não tenha dito o quanto Amo vocês.

A minha amiga, irmã e mãe, Amália, que contribuiu para eu crescer como ser humano e como profissional.

A minha família por compreender minha ausência, pelo apoio e amor recebido. Em especial, minha avó Joaquina (in memoriam) que foi um exemplo de mulher; meus avos Gonçalo e Iodália; Tias: Bete, Nilda, Nice, Vanda, Vanilda, Doca; Tios: Nilton, Carlos; Primas: Luciene e Juliana e meu cunhado Walder.

Aos meus pais (Warner e Olga) e minhas irmãs (Dani e Fer), que são as pessoas mais importantes da minha vida e que são responsáveis pelo que sou hoje. Obrigada por me incentivarem e apoiarem nas escolhas que fiz. Amo vocês.

*Há coisas que são tão sérias
que você tem que rir delas.*
Niels Bohr

Sumário

1. CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivo Geral	3
1.2.1 Objetivo Específico	3
2. CAPÍTULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Processo Alternativo para Produção de Estireno	6
2.1.1 Desidrogenação Oxidativa	6
2.1.2 Desidrogenação seguida pela Oxidação do Hidrogênio	6
2.1.3 Desidrogenação usando reatores de Membranas	6
2.1.4 Desidrogenação Oxidativa com Dióxido de Carbono	7
2.2 Catalisadores Suportados	8
2.3 A Química do Ferro	8
2.3.1 Propriedades e Características dos Óxidos de Ferro	10
2.3.2 Atividade Catalítica dos Óxidos de Ferro	11
2.4 Estrutura e Propriedades dos Óxidos de Zircônio	12
2.5 Estrutura e Propriedades dos Óxidos de Lantânio	13
2.6 Estrutura e Propriedades dos Óxidos de Nióbio	14
2.7 Estrutura e Propriedades dos Óxidos de Titânio	15
2.8 Estrutura e Propriedades dos Óxidos de Magnésio	16
2.9 Propriedades e Características dos Nanocatalisadores	16
3. CAPÍTULO III. MÉTODO EXPERIMENTAL	19
3.1. Materiais Utilizados	19
3.1.1 Reagentes e gases utilizados	19
3.2 Preparação dos Catalisadores	20
3.2.1 Obtenção dos Suportes	20
3.2.1.1 Tratamento dos Suportes Comerciais	20
3.2.1.2 Preparação dos Óxidos Metálicos utilizados como suportes	20
3.2.1.2.1 Preparação do Óxido de Zircônio	20
3.2.1.2.2 Preparação do Óxido de Lantânio	21
3.2.1.2.3 Preparação do Óxido de Magnésio	21
3.2.2 Preparação dos catalisadores de óxido de ferro (Método 1)	21
3.2.3 Preparação das Nanopartículas de Óxido de Ferro	21

3.2.3.1 Síntese da Suspensão das Nanopartículas de óxido de ferro (Fluído Magnético ou Ferrofluido)	22
3.2.3.2 Preparação dos catalisadores de nanopartículas de óxido de ferro (Método 2)	22
3.3 Caracterização das amostras	23
3.3.1 Análise Química	23
3.3.2 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)	24
3.3.3 Difração de raios X (DRX)	24
3.3.4 Medidas de Área Superficial Específica e de Porosidade	24
3.3.5 Redução Termoprogramada (TPR)	25
3.4 Avaliação da Atividade Catalítica	25
4. CAPITULO IV. RESULTADOS	27
4.1 Análise Química	27
4.2 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)	27
4.2.1 Termogravimetria (TG) dos precursores	27
4.2.2 Análise Térmica Diferencial (DTA) dos precursores	30
4.3 Difração de raios X (DRX)	32
4.4 Medida de Área Superficial Específica (B.E.T.)	40
4.5 Isotermas de adsorção e Determinação da distribuição do tamanho de poros	41
4.6 Redução Termoprogramada (TPR)	48
4.7 Avaliação da Atividade Catalítica	52
5. CAPÍTULO V. DISCUSSÃO DE RESULTADOS	56
6. CAPÍTULO VI. CONCLUSÕES	59
7. CAPÍTULO VII. PERSPECTIVAS	61
8. CAPÍTULO VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
9. CAPÍTULO IX. ANEXOS	68

Lista de Figuras

Figura 1: Síntese do Estireno	04
Figura 2: Possíveis mecanismos de desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono	08
Figura 3: Estrutura da célula unitária da hematita	10
Figura 4: Célula unitária da Fluorita	12
Figura 5: Estrutura de M_2O_3 -A	13
Figura 6: Estrutura do Rutilo	15
Figura 7: Estrutura do NaCl	16
Figura 8: Fluxograma de preparação das amostras	23
Figura 9: Esquema do teste microcatalítico da reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono	26
Figura 10: Perfis de TG dos precursores dos suportes. As amostras NB e TI são os suportes comerciais. As amostras LA, MG e ZR foram preparadas pela hidrólise dos seus respectivos sais	28
Figura 11: Perfis de TG dos precursores dos óxidos de ferro preparados por diferentes métodos. (a) Amostras F foram preparadas pela impregnação da solução aquosa de nitrato férrico. (b) Amostras NF preparadas pela deposição das nanopartículas de óxido de ferro. Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR, indicam lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia respectivamente.	29
Figura 12: Perfis de DTA dos precursores dos suportes. As amostras NB e TI são os suportes comerciais. As amostras LA, MG e ZR foram preparadas pela hidrólise dos seus respectivos sais	30
Figura 13: Perfis de DTA dos precursores dos óxidos de ferro preparados pela impregnação da solução aquosa de nitrato férrico, símbolo F. Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR, indicam lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia respectivamente.	31
Figura 14: Perfis de DTA dos precursores dos óxidos de ferro preparados pela deposição das nanopartículas de óxido de ferro, símbolo NF. Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR, indicam lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia respectivamente.	31
Figura 15: Difractogramas de raios X dos suportes novos, antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno. As amostras LA, NB, TI, MG e ZR: lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia.	32

- Figura 16: Difractogramas de raios X dos suportes usados, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno. As amostras LA, NB, TI, MG e ZR: lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia. O símbolo U indica os catalisadores usados. 33
- Figura 17: Difractogramas de raios X dos catalisadores de óxidos de ferro suportados, antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno. As amostras F foram preparadas pela impregnação da solução aquosa de nitrato férrico. Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR, indicam lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia respectivamente. 36
- Figura 18: Difractogramas de raios X dos catalisadores de óxidos de ferro suportados, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno. As amostras F foram preparadas pela impregnação da solução aquosa de nitrato férrico. Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR, indicam lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia respectivamente. 37
- Figura 19: Difractogramas de raios X dos catalisadores de óxidos de ferro suportados, antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno. As amostras preparadas pela deposição das nanopartículas de óxido de ferro, símbolo NF. Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR, indicam lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia respectivamente. 38
- Figura 20: Difractogramas de raios X dos catalisadores de óxidos de ferro suportados, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno. As amostras preparadas pela deposição das nanopartículas de óxido de ferro, símbolo NF. Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR, indicam lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia respectivamente. 39
- Figura 21: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (a) do óxido de lantânio (LA) e dos catalisadores preparados, (b) pela impregnação da solução de nitrato férrico (FLA) e (c) pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro (NFLA). 42
- Figura 22: Distribuição do tamanho de poros do suporte, óxido de lantânio, LA (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FLA (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, NFLA (c). 43
- Figura 23: Distribuição do tamanho de poros do óxido de nióbio, NB (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FNB (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, NFNB (c). 44
- Figura 24: Distribuição do tamanho de poros do óxido de titânio, TI (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FTI (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, NFTI (c). 45
-

- Figura 25- Distribuição do tamanho de poros do óxido de magnésio, MG (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FMG (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, NFMG (c). 46
- Figura 26: Distribuição do tamanho de poros do óxido de zircônio, ZR (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FZR (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, NFZR (c). 47
- Figura 27: Perfis de TPR dos suportes. LA, NB, TI, MG e ZR: óxido de lantânio, óxido de nióbio, óxido de titânio, óxido de magnésio e óxido de zircônio, respectivamente. 48
- Figura 28: Perfis TPR das amostras preparadas pela impregnação aa solução de nitrato férrico. Amostras FLA, FNB, FTI, FMG e FZR: óxido de ferro suportado em lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia. 50
- Figura 29: Perfis de redução das amostras preparadas pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro. Nanopartículas de óxido de ferro suportadas em alumínio, NFAL; suportadas em óxido de lantânio, NFLA; suportadas em óxido de nióbio, NFNB; suportadas em óxido de titânio, NFTI; suportadas em óxido de magnésio, NFMG e suportadas em óxido de zircônio, NFZR. 51
- Figura 30 - Conversão do Etilbenzeno dos suportes. 52
- Figura 31 - Conversão do Etilbenzeno dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico (FLA, FNB, FTI, FMG e FZR) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro (NFLA, NFNB, NFTI, NFMG E NFZR). 53
- Figura 32- Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do óxido de nióbio, NB (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FNB (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, NFNB (c). 66
- Figura 33- Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do óxido de titânio, TI (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FTI (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, NFTI (c). 67
- Figura 34- Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do óxido de magnésio, MG (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FMG (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de

óxido de ferro, NFMG (c). 68

Figura 35- Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do óxido de zircônio, ZR (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FZR (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, NFZR (c). 69

Lista de Tabelas

Tabela 01: Resultados de análise química dos catalisadores obtidos. O símbolo F indica as amostras obtidas por impregnação da solução de nitrato férrico e o símbolo NF os materiais obtidos por deposição das nanopartículas de óxido de ferro. Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR representam os suportes lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia.	27
Tabela 02: Distâncias Interplanares (d) do óxido de lantânio (LA) antes e após a desidrogenação do etilbenzeno.	33
Tabela 03: Distâncias Interplanares (d) do óxido de nióbio (NB) antes e após a desidrogenação do etilbenzeno.	34
Tabela 04: Distâncias Interplanares (d) do óxido de titânio (TI) antes e após a desidrogenação do etilbenzeno.	34
Tabela 05: Distâncias Interplanares (d) do óxido de magnésio (MG) antes e após a desidrogenação do etilbenzeno.	35
Tabela 06: Distâncias Interplanares (d) do óxido de zircônio (ZR) antes e após a desidrogenação do etilbenzeno.	35
Tabela 07: Tabela 07- Distâncias Interplanares dos óxidos de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução aquosa de nitrato férrico, antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno.	36
Tabela 08: Distâncias Interplanares dos óxidos de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução aquosa de nitrato férrico, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno.	37
Tabela 9: Distâncias Interplanares dos óxidos de ferro suportados, preparados pela deposição das nanopartículas de óxido de ferro, antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno.	38
Tabela 10: Distâncias Interplanares dos óxidos de ferro suportados, preparados pela deposição das nanopartículas de óxido de ferro, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno.	39
Tabela 11: Áreas superficiais específicas dos suportes, antes (Sg) e após (Sg*) a desidrogenação do etilbenzeno.	40
Tabela 12- Áreas superficiais específicas dos catalisadores de óxido de ferro suportado, novos (Sg) e usados (Sg*), obtidos por impregnação de nitrato férrico (indicados pela letra F). Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR representam a lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia empregados como suportes.	41

Tabela 13 – Áreas superficiais específicas dos catalisadores de óxido de ferro suportado, novos (Sg) e usados (Sg*), obtidos por deposição das nanopartículas (indicadas pela letra NF). Os símbolos LA,NB, TI, MG e ZR representam a lântana, nióbia, titânia, magnésia e zircônia empregados como suportes. 41

Tabela 14 - Conversão (C), atividade por grama de catalisador (a), atividade por área superficial específicas (a/Sg) e seletividade (S) dos suportes. Amostras LA, NB, TI, MG e ZR: lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia, respectivamente. 54

Tabela 15 - Conversão (C), atividade por grama de catalisador (a), atividade por área superficial específicas (a/Sg) e seletividade (S) dos catalisadores obtidos pela impregnação da solução de nitrato férrico (F). Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR indicam lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia, respectivamente. 54

Tabela 16 - Conversão (C), atividade por grama de catalisador (a), atividade por área superficial específicas (a/Sg) e seletividade (S) dos catalisadores obtidos pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro (NF). Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR indicam lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia, respectivamente. 55

ABSTRACT

Styrene is one of the most important basic chemicals to produce valuable commodities such as polystyrene, acrylonitrile-butadiene-styrene and styrene-butadiene-styrene. It is commercially produced by the dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of large amounts of steam at high temperatures of 600-700 °C. This process is thermodynamically limited and energy consuming. The use of an oxidant, such oxygen, allows to overcome the thermodynamic limitation and consequently to operate at lower temperatures with an exothermic reaction. However, a significant loss of styrene selectivity is found and thus another oxidant been for a long time. The use of carbon dioxide emerges as a potential oxidant besides the convenience of use a global warming gas. In order to find an alternative catalyst to this reaction, the effect of the preparation method on the properties of supported iron oxide was studied in this work.

Samples were prepared by adding iron oxides on lanthana, niobia, titania, magnesia and zirconia by two methods: the impregnation of iron nitrate and the deposition of iron nanoparticles previously prepared. The solids were calcined at 600°C for 4 h and characterized by chemical analysis, thermogravimetry, differential thermal analysis, X-ray diffraction, specific surface area and porosity measurements and temperature-programmed reduction. The catalysts were evaluated in the ethylbenzene dehydrogenation in the carbon monoxide presence using a microreactor operating at 1 atm and at 600 °C and a carbon dioxide to ethylbenzene molar ratio of 10. After the tests, the samples were characterized by X-ray diffraction and surface area and porosity measurements.

It was found that the amount of incorporated iron oxide depends on the kind of the support and on the method used to add the iron compound. Hematite was found in fresh catalysts. During the ethylbenzene dehydrogenation, hematite changed to magnetite but the supports did not change. Both the supports and the catalysts were found to be macroporous with limited mesoporosity. The surface area changed due to iron oxide addition and to the preparation method. The deposition of the nanoparticles led to an increase of the specific surface area, regardless the kind of the support, a fact which was assigned to the small size of the particles. The specific surface areas were kept constant during the reaction. The solids showed different resistance against reduction depending on the support and on the method of adding the iron compound. As whole, the impregnation of iron nitrate produced less reducible solids. The supports were found to be catalytically active in the ethylbenzene dehydrogenation in the presence of carbon dioxide and also were selective to styrene. The addition of iron compounds improved these properties and the deposition of nanoparticles improved them even more. The magnesia-supported iron oxide, prepared by the deposition of nanoparticles, was the most active ($2.8 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) and selective catalyst to styrene (96%) in the ethylbenzene dehydrogenation in the presence of carbon dioxide. Its activity and selectivity were higher than a commercial catalyst based in iron, chromium and potassium oxide ($a=1.2 \times 10^{-3} \text{ mol. g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ and $S=90\%$) and then the catalyst is promising to the reaction.

Keywords: dehydrogenation ethylbenzene, catalysts iron oxide supported

RESUMO

O estireno é uma das substâncias químicas básicas mais importantes para produção de valiosos artigos como poliestireno, acrilonitrila-butadieno-estireno e estireno-butadieno-estireno. É produzido comercialmente pela desidrogenação do etilbenzeno com excesso de vapor d'água a temperaturas altas de 600-700°C. Este processo é termodinamicamente limitado e consome energia. O uso de um oxidante, tal como oxigênio, permite superar as limitações termodinâmicas e por conseguinte operar a temperaturas mais baixas com reação exotérmica. Porém, há uma perda significativa de seletividade a estireno, assim se buscou outro oxidante por muito tempo. O uso de gás carbônico surge como um potencial oxidante, além da conveniência do uso do gás causador do efeito estufa. Na busca de um catalisador alternativo para esta reação, neste trabalho estudou-se o efeito do método de preparação nas propriedades de óxido de ferro.

As amostras foram preparadas incorporando óxido de ferro em lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia através de dois métodos: a impregnação de nitrato férrico e a deposição de nanopartículas de óxido de ferro previamente preparadas. Os sólidos foram calcinados a 600°C por 4 h e caracterizados por análise química, termogravimetria, análise térmica diferencial, difração de raios X, área de superfície específica e medidas de porosidade e redução a temperatura-programada. Os catalisadores foram avaliados na desidrogenação do etilbenzeno na presença de dióxido de carbono, usando um microreator que opera a 1 atm e a 600°C e uma relação molar gás carbônico/etilbenzeno de 10. Depois dos testes, as amostras foram caracterizadas por difração de raios X e área de superfície específica.

Observou-se que a concentração do óxido de ferro incorporado depende do tipo do suporte e do método de preparação. A hematita foi observada nos catalisadores novos. Durante a desidrogenação do etilbenzeno, os suportes não se alteraram, mas a hematita se transformou em magnetita. Os suportes e os catalisadores são sólidos macroporosos com pequena contribuição de mesoporos. A área específica mudou devido à adição de óxido de ferro e foi influenciada pelo método de preparação. A incorporação das nanopartículas conduziu a um aumento da área superficial específica, indiferentemente do tipo do suporte, fato que foi atribuído ao tamanho pequeno das partículas. As áreas específicas não se alteraram durante a reação. Os sólidos mostraram diferentes resistências contra redução que se deve ao suporte e ao método de incorporação do óxido de ferro. A impregnação de nitrato férrico produziu sólidos menos redutíveis. Os suportes foram cataliticamente ativos na desidrogenação do etilbenzeno na presença de gás carbônico e também eram seletivos a estireno. A adição de compostos de ferro melhorou estas propriedades e a deposição de nanopartículas melhoraram ainda mais. O óxido de ferro suportado em magnésia, preparado pela deposição de nanopartículas, foi o mais ativo ($2,8 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) e catalisador seletivo a estireno (96%) na desidrogenação do etilbenzeno na presença de gás carbônico. A atividade e a seletividade foram mais altas do que um catalisador comercial à base de óxido de ferro, cromo e potássio ($a=1,2 \times 10^{-3} \text{ mol. g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $S=90\%$), sendo o catalisador promissor na reação.

Palavras-chave: desidrogenação do etilbenzeno, catalisadores de óxido de ferro suportados

Introdução

A grande empregabilidade do estireno na indústria de poliestireno, borracha sintética, emulsões de estireno, poliéster, óleos estirenzados, resinas sulfonadas, copolímeros de estireno e derivados químicos gerou a necessidade de desenvolver novas vias de obtenção de estireno[1].

A reação empregada comercialmente para a síntese de estireno é a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, que corresponde a 85% da produção mundial de estireno. Este monômero pode ser também obtido como subproduto da reação de epoxidação de propeno e estas duas formas de obtenção de estireno suprem 90% da demanda mundial, com uma produção de 23×10^6 ton/ano[1,2].

A reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, apesar de ser largamente empregada, ainda apresenta alguns problemas. O principal deles está relacionado ao fato da reação ser endotérmica e limitada pelo equilíbrio. Em consequência, a conversão típica é baixa raramente excedendo 60%, mesmo em processos conduzidos em temperaturas elevadas [2,3]. Paralelamente à reação principal, ocorrem reações indesejáveis, que levam à produção principalmente de tolueno, benzeno e coque, que prejudicam o rendimento do processo e podem levar à desativação do catalisador [3,4]. Além disso, o uso de altas razões vapor/etilbenzeno e a necessidade de reciclagem do reagente constituem outras desvantagens [2].

Dessa forma, existe um crescente interesse pela pesquisa por sistemas mais eficientes. Uma variedade de estudos vem sendo conduzida, envolvendo diferentes vias alternativas de síntese de estireno, tais como a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, a desidrogenação seguida de oxidação do hidrogênio, a desidrogenação em reator de membrana e a desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono, sendo a última a reação mais promissora [2,5].

Estudos realizados por Minura et al. [5] mostraram que a quantidade de energia requerida para o processo comercial, em que se usa vapor d'água, é da ordem de $1,5 \times 10^9$ cal/t de estireno, enquanto que o novo processo, usando gás carbônico, é de cerca de $1,9 \times 10^8$ cal/t de estireno.

Além disso, a temperatura da reação é mais baixa. Dessa forma, este processo é uma alternativa eficiente para a obtenção de estireno.

A reação de desidrogenação do etilbenzeno, a nível industrial, é conduzida sobre um leito catalítico de óxido de ferro contendo potássio, cromo e cério como promotores. Esses catalisadores apresentam a vantagem do baixo custo, mas sofrem rápida desativação ao longo da sua vida útil, devido à perda de potássio que migra para a saída do reator e é arrastado pela corrente gasosa [2]. No estudo realizado por Minura et al. [5] foi comprovado que este catalisador tradicional de óxido de ferro promovido com potássio não era eficiente, no sistema CO_2 /etilbenzeno. Desta maneira, existe a demanda pela busca de catalisadores eficientes na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono.

Desde há muito tempo, muitos processos de catálise heterogênea envolvem nanopartículas, tais como a conversão de hidrocarbonetos, oxidação parcial e combustão que empregam nanopartículas de óxidos e sulfetos metálicos, desde 1920 e representam a mais antiga aplicação comercial dos nanocatalisadores [6].

Os catalisadores metálicos são usualmente preparados como nanopartículas dispersas em superfícies de materiais de áreas superficiais específicas elevadas e estáveis, tais como alumina, sílica ou carvão ativado. Os catalisadores modernos de elevado desempenho são atualmente projetados para considerar a significativa contribuição do suporte e cuidadosamente sustentar partículas metálicas de dimensões nanométricas. É também conhecido [6] que a atividade catalítica de partículas metálicas suportadas é fortemente dependente do tamanho e forma das partículas e, então, os catalisadores nanoestruturados são altamente ativos, uma vez que a maioria da superfície da partícula pode estar disponível para a reação.

A obtenção de catalisadores, a partir de fluidos magnéticos à base de ferro, constitui uma alternativa de preparação de catalisadores nanoparticulados, uma vez que assegura as dimensões nanométricas das partículas, podendo apresentar efeitos significativos na atividade e seletividade dos catalisadores.

Dessa forma, no presente trabalho, foram desenvolvidos catalisadores à base de óxido de ferro suportados em óxidos inorgânicos, destinados a desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono. Empregou-se o método clássico de preparação de catalisadores com a adição de uma solução do precursor metálico a um suporte e o outro método de preparação, a deposição de nanopartículas de óxido de ferro (fluido magnético) no suporte.

1.2 Objetivo Geral

Desenvolver novos catalisadores para uma via alternativa de síntese de estireno, através da desidrogenação do etilbenzeno na presença de dióxido de carbono.

1.2.1 Objetivo Específico

- Preparar e caracterizar catalisadores à base de óxido de ferro suportado em óxidos inorgânicos (óxido de lantânio, óxido de nióbio, óxido de titânio, óxido de magnésio e óxido de zircônio).
- Estabelecer a influência do método de incorporação dos óxidos de ferro na atividade catalítica de óxidos inorgânicos (óxido de lantânio, óxido de nióbio, óxido de titânio, óxido de magnésio e óxido de zircônio).

Revisão Bibliográfica

Hoje em dia, a produção do monômero estireno (ST) a partir do etilbenzeno (EB) é uma das dez maiores produções na indústria de substâncias químicas. Recentemente, a produção anual de estireno alcançou 23 milhões de toneladas por ano [1].

A Figura 1 mostra a reação (1) de desidrogenação direta (DH) de etilbenzeno para estireno conduzida na indústria [8].

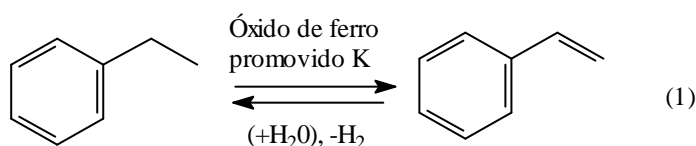
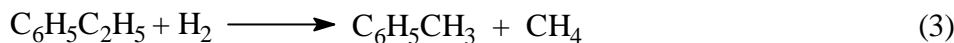


Figura 1. Síntese de estireno [3]

O processo ocorre principalmente a temperaturas altas entre 600 e 700°C, a pressão atmosférica com um excesso de vapor d'água superaquecido (~700°C), numa razão vapor d'água/EB 10:1. A reação é catalisada pela hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) promovida principalmente por potássio (10%) e outras combinações (alumina, óxido de cromo, vanádio, cério, tungstênio e molibdênio), que aumentam a seletividade e a estabilidade do catalisador [3]. A reação de desidrogenação do etilbenzeno para estireno é limitada pelo equilíbrio e é altamente endotérmica ($\Delta H=129,4$ kJ/mol). O processo comercial pode ser adiabático ou isotérmico em reator de leito fixo, em que os reagentes são passados pelo leito do catalisador que emprega fluxo radial ou axial.

O processo industrial consome muita energia por causa do excesso de vapor d'água usado e pelo fato da reação ser endotérmica. A aplicação de vapor no processo (i) desloca o equilíbrio da reação, (ii) limita a formação de depósitos carbonáceos pela gasificação e (iii) mantém o óxido de ferro em um estado de oxidação apropriado [2,3,9] diminuindo as pressões parciais dos produtos.

Ocorrem, ainda, reações paralelas, formando principalmente benzeno (1%) e tolueno (2%) de acordo com as Equações 2 e 3, respectivamente [9].



As moléculas de vapor d'água reagem com o eteno formado de acordo com Equação (2) e o metano formado de acordo com Equação (3) produzindo monóxido de carbono e hidrogênio:



O monóxido de carbono também reage com vapor d'água para a formação de dióxido de carbono e hidrogênio:



O vapor d'água também reage com os depósitos de coque produzindo monóxido de carbono e hidrogênio:



No equilíbrio, o processo de desidrogenação impede a produção máxima de estireno. A conversão de etilbenzeno está limitada a valores inferiores a 60% para manter uma seletividade aceitável para estireno (90%). A produção limitada de estireno e as baixas conversões de etilbenzeno alcançadas nos reatores conduziram à necessidade de reciclagem do reagente. Para aplicações como polimerização do estireno, este monômero deve ser purificado mais que 99,8%. A separação do estireno e o etilbenzeno que não reagiu e os co-produtos é de alto custo, devido aos pontos de ebulição próximos desses compostos, especialmente de etilbenzeno e estireno, com 136°C e 145°C, respectivamente [10].

O catalisador comercial empregado no processo comercial é um sólido à base de óxido de ferro contendo potássio que desativa lentamente e precisa ser substituído a cada um ou dois anos. Geralmente, esses sólidos são desativados por quatro processos, isto é, a formação de depósitos carbonáceos, a perda ou redistribuição do promotor de potássio, a mudança no estado de oxidação do óxido de ferro e a degradação física do catalisador. Muitas destas características estão relacionadas entre si e ocorrem concorrentemente. Em resumo, a desativação do catalisador de óxido ferro promovido com potássio é um processo muito complexo.

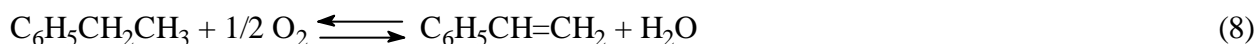
O grande número de problemas, citados anteriormente, na produção de estireno através da desidrogenação de etilbenzeno na presença de vapor d'água é um forte incentivo para desenvolver tecnologias alternativas.

2.1. Processo Alternativo para Produção de Estireno

Para superar as desvantagens da reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, mencionadas anteriormente, algumas propostas foram apresentadas na literatura científica e tecnológica.

2.1.1 Desidrogenação Oxidativa do Etilbenzeno

A desidrogenação oxidativa, como mostra a Equação (8), produz água em vez de hidrogênio e como resultado a reação é exotérmica ($\Delta H^{\circ}_{298} = -116\text{kJ/mol}$) [2]. Dessa forma, as condições favorecem a reação, do ponto de vista termodinâmico e energético, conduzindo ao deslocamento do equilíbrio reacional a uma maior produção de estireno.



A reação opera a baixas temperaturas, mas a combustão parcial de hidrocarbonetos, etilbenzeno e estireno fazem com que a seletividade a estireno não exceda 90% [11].

2.1.2 Desidrogenação seguida pela Oxidação do Hidrogênio

A desidrogenação seguida pela oxidação do hidrogênio, como mostram as Equações (9) e (10)



alcança conversões de aproximadamente 80%, pela remoção do hidrogênio da reação. Entretanto, este processo, com o uso direto de oxigênio, não foi ainda comercializado por causa da significativa perda de seletividade a estireno, devido à produção de compostos oxigenados e excessiva produção de dióxido de carbono [12].

2.1.3 Desidrogenação usando reatores de Membranas

A desidrogenação realizada em reatores de membranas permite remover o hidrogênio imediatamente após a sua formação, conduzindo a um aumento da conversão de etilbenzeno com a possibilidade de operar a temperaturas mais baixas, assim diminuindo as reações paralelas. O

processo ocorreria em regime autotérmico, pela desidrogenação endotérmica de um lado da membrana e a reação exotérmica do outro lado da membrana com a hidrogenação. Wu et al. [13] observaram que a reação em uma membrana de alumina, com tamanho de poro de 40Å, aumentava a conversão de etilbenzeno em 15%, quando comparado à conversão do processo comercial. Entretanto, ainda não foi avaliado o tempo de vida útil desses catalisadores e a produtividade dos mesmos. Não obstante, a realização de um processo de membrana industrial requer certos desenvolvimentos ainda não alcançados [2,14].

2.1.4 Desidrogenação Oxidativa com Dióxido de Carbono

A reação de desidrogenação oxidativa com dióxido de carbono, como mostra a Equação (11),



foi deslocada para o equilíbrio a baixas temperaturas para formação dos produtos. Esse processo leva à diminuição de energia requerida para o processo e aumenta a produção de estireno [5,11]. O dióxido de carbono é usado como um oxidante leve, bem como um diluente, além de ser um produto de baixo valor agregado e causador do efeito estufa [15]. O hidrogênio produzido na reação é removido como água pela reação reversa de deslocamento (“reverse water gas shift reaction”) e, conseqüentemente, desloca o equilíbrio da reação para a formação dos produtos e o dióxido de carbono remove os depósitos de coque [16].

Sato et al. [17], propuseram que a reação sobre o catalisador do tipo $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ poderia ocorrer através de duas rotas: uma envolvendo a combinação de desidrogenação do etilbenzeno com a reação reversa de deslocamento de vapor d’água (“reverse water gas shift”) como principal rota e a outra constituindo na desidrogenação direta do etilbenzeno. Em concordância com essas idéias, Mimura et. al [18] observaram que catalisadores do tipo $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10% m/m) preparados por coprecipitação eram efetivos na reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono e que a reação poderia ocorrer através de mecanismos como mostra a Figura 2; o dióxido de carbono era usado para evitar a desativação do catalisador. Vários estudos [19-22] mostraram que uma série de catalisadores podem favorecer a reação direta de desidrogenação ou a reação combinada de desidrogenação com a reação reversa de deslocamento, em função da natureza do catalisador.

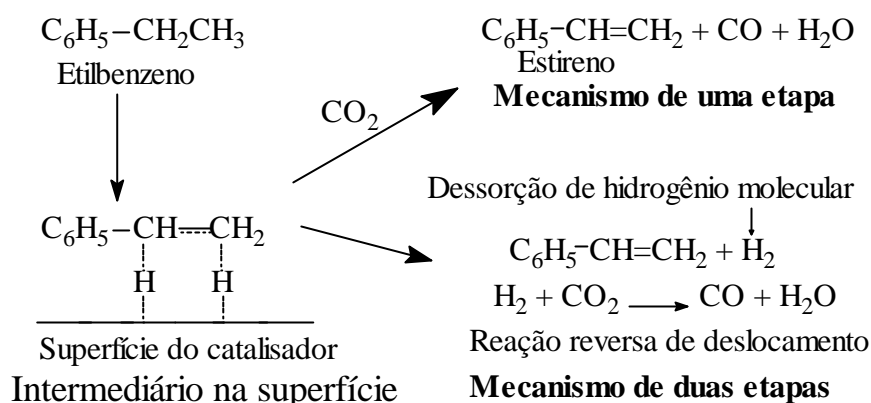


Figura 2- Possíveis mecanismos de desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono

Em outros trabalhos [23] encontrou-se que a 550°C a zircônia era ativa na desidrogenação do etilbenzeno, especialmente em presença de dióxido de carbono. Este efeito positivo do dióxido de carbono era altamente dependente da fase cristalina da zircônia. Uma alta porcentagem de fase tetragonal na zircônia apresentava alta conversão do etilbenzeno e alta seletividade a estireno. A diferença na atividade catalítica pode ser descrita pelas diferenças na área superficial e afinidade do dióxido de carbono associada aos sítios básicos da superfície dos catalisadores.

Os catalisadores à base de carvão também se mostraram ativos na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno. Badstube et al. [24] investigou o comportamento catalítico do ferro suportado em carvão ativo na desidrogenação do etilbenzeno com a reação reversa de deslocamento e observou alta conversão de etilbenzeno e alta seletividade de estireno a 550°C. De modo similar, Sakurai et al. [25] estudaram a desidrogenação do etilbenzeno sobre catalisadores de vanádio suportado em carvão a 450-650°C na presença de dióxido de carbono ou argônio. Observou-se uma elevada conversão (67,1%) e seletividade a estireno de 80% a 550°C, em dióxido de carbono. Notou-se que a conversão do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono era 14% maior do que na presença de argônio. Durante o curso da reação, o dióxido de carbono era reduzido a monóxido de carbono e, como resultado, era produzida a mesma quantidade de água.

Por outro lado, Jurczyk e Kania [26] mostraram que óxidos binários suportados em alumina apresentavam propriedades ácidas e básicas e que essas propriedades determinavam a atividade na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno.

Os catalisadores atuais têm uma série de problemas como desativação e os fatores intrínsecos da reação combinada (DH direta e RWGS), então trabalho considerável ainda é

necessário em explorar o mecanismo de reação, aperfeiçoar o processo e obter o melhor catalisador com atividade razoável e estabilidade [20].

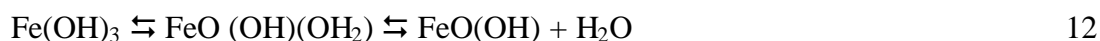
2.2 Catalisadores Suportados

Os catalisadores suportados possuem uma maior empregabilidade industrial, sendo constituídos por um suporte sobre o qual se dispersa uma substância ativa [27]. Os óxidos metálicos podem ser depositados no suporte por reação com grupos hidroxilas do óxido suporte para formar uma nova fase de óxido na superfície. Observou-se que a fase de óxido melhora as propriedades químicas e físicas do óxido metálico suportado. Nos últimos anos, foram estudados extensivamente os métodos de preparação, as propriedades do suporte e o fenômeno de interação entre a fase ativa e o suporte [28-34].

2.3 A Química do Ferro

O ferro é o sexto elemento mais abundante da crosta terrestre. Os principais minérios de ferro são a hematita, a magnetita, a limonita e a siderita. Os maiores depósitos deste metal estão situados nos Estados Unidos da América, na Grã-Bretanha, na Áustria, na Suécia e na Rússia. Outros importantes produtores são o Brasil, o Chile, Cuba, a Venezuela e o Canadá [35].

O ferro é um elemento de transição pertencente à série 3d do quarto período da tabela periódica e, mais comumente, é encontrado nos estados de oxidação +2 e +3. Pode ocorrer também no estado de oxidação +6, que possui certa estabilidade em soluções alcalinas; entretanto, se decompõe originando a espécie Fe^{+3} em soluções neutras e ácidas [36]. A hidrólise dos íons férrico ocorre em uma ampla faixa de pH. Em soluções aquosas, estes íons formam complexos octaédricos como $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ que evoluem até o óxido de ferro hidratado, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. A espécie $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ começa a hidrolisar em $\text{pH}=1$ e, em meio ácido, são encontradas as espécies $[\text{FeOH}]^{+2}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{+4}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{+5}$. Em meio básico, formam-se as espécies $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $[\text{FeOH}_4]^-$. Em determinadas condições, ocorre a precipitação de oxo-hidróxidos de ferro III. A espécie $\text{Fe}(\text{OH})_3$, no entanto, é termodinamicamente instável e com o aumento do pH de uma solução de sal férrico estabelece-se o equilíbrio de acordo com a Equação 12 [37]:



Este equilíbrio pode ser explicado através da existência de cargas parciais do ferro e da molécula da água, cujos valores são respectivamente +0,46 e +0,07. Em pH superior a 3,5 a precipitação do óxido de ferro hidratado é praticamente completa. O produto final da hidrólise dos íons férricos depende do pH, da natureza do sal precursor, e do agente precipitante. A

hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é obtida a partir da decomposição dos oxo-hidróxidos de ferro (III) em temperaturas superiores a 180°C ou por precipitação direta de soluções aquosas dos sais precursores em altas temperaturas e baixos valores de pH [37].

O metal ferro apresenta grande reatividade gerando haletos, carbonatos, sulfetos e óxidos, entre outros compostos. O ferro tende a formar óxidos não-esquiométricos com estruturas semelhantes, mas que possui diferentes redes cúbicas, com relação à localização dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , que ocupam os interstícios octaédricos ou tetraédricos [38].

2.3.1 Propriedades e Características dos Óxidos de Ferro

Os óxidos de ferro são encontrados na forma hidratada ou anidra. A unidade básica de todos esses compostos é um octaedro, onde cada átomo de ferro está cercado por seis átomos de oxigênio e hidrogênio, concomitantemente, formando camadas. As principais características dos óxidos de ferro são mostradas a seguir [35, 38-41].

Iozita, FeO . Possui estrutura de longo alcance semelhante à do cloreto de sódio e devido à presença de vacâncias catiônicas (cada uma compensada pela oxidação de íons próximos, formando Fe^{3+}). Apresenta desvio quando comparada ao cloreto de sódio.

Hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Possui uma estrutura do tipo “corundun”, como mostra a Figura 3, com os oxo-ânions densamente empacotados formando um retículo hexagonal e com dois terços dos interstícios octaédricos ocupados pelos íons Fe^{3+} em camadas alternadas. Este óxido é paramagnético e pode ser obtido pela oxidação do ferro a temperaturas elevadas ou por oxidação do wustita e magnetita em temperaturas moderadas. A hematita pode, ainda, ser obtida diretamente a partir do aquecimento de soluções aquosas de cloreto férrico ou de nitrato férrico, mantendo-se baixo o valor do pH e a temperatura elevada ou pode ser formada pela transformação lenta da espécie amorfa $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Magnetita, Fe_3O_4 ou $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. É um óxido misto, uma vez que o ferro apresenta estados de oxidação +2 e +3, sendo um terço no estado de oxidação +2 e dois terços no estado de oxidação +3. Possui estrutura de espinélio invertido, com íons O^{2-} formando um arranjo cúbico de face centrada.

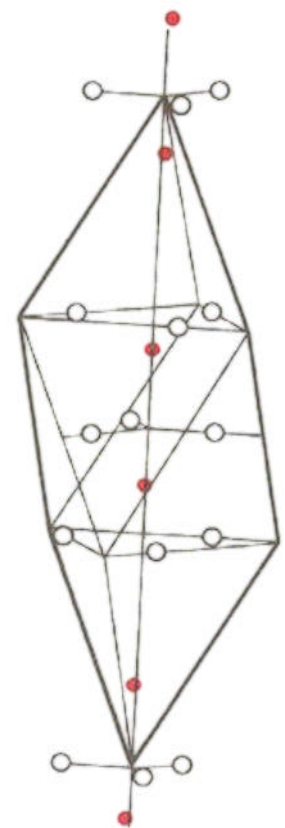


Figura 3- Célula unitária da hematita

Maghemita, $g\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Apresenta estrutura semelhante à da magnetita, com os íons Fe^{3+} ocupando sítios octaédricos e tetraédricos. É um óxido estável e transforma-se em hematita de modo irreversível, quando aquecido a 300°C .

Akaganeita, $b\text{-FeOOH}$. Possui estrutura hexagonal compacta, com os íons Fe^{3+} ocupando sítios octaédricos e tetraédricos. Este composto se desidrata formando maghemita, acima de 150°C .

Goetita, $a\text{-FeOOH}$. É uma forma hidratada da hematita. Possui estrutura ortorrômbica, com íons Fe^{3+} ocupando os sítios octaédricos, num arranjo compacto.

Lepidrocita, $g\text{-FeOOH}$. É uma forma hidratada da maghemita. Apresenta uma estrutura ortorrômbica, com íons Fe^{3+} ocupando sítios octaédricos.

Limonita, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. É a forma hidratada da goetita contendo 60% de ferro; possui índice de refração elevado.

2.3.2 Atividade Catalítica dos Óxidos de Ferro

Os óxidos de ferro constituem um importante grupo de catalisadores industriais devido às suas propriedades químicas e ao seu baixo custo. Eles vêm sendo utilizados comercialmente numa grande variedade de reações químicas tais como: síntese amônia, conversão de monóxido a dióxido de carbono a altas temperaturas (HTS), reação de Fischer-Tropsch, desidrogenação oxidativa do buteno a butadieno e amoxidação do propeno a acrilonitrila [9,42-44].

Os catalisadores usados industrialmente na síntese de amônia são preparados pela fusão da magnetita com pequenas quantidades de óxido de silício, alumínio, potássio, cálcio e traços de óxido de titânio, vanádio, zircônio a temperaturas de aproximadamente 1600°C . A espécie ativa da síntese de amônia é o ferro metálico produzido pela redução da magnetita sob atmosfera de H_2/N_2 a cerca de 450°C , normalmente *in situ* [45].

Na conversão do monóxido a dióxido de carbono a altas temperaturas (HTS), a fase estável do óxido de ferro sob as condições operacionais é a magnetita que é provavelmente a fase ativa. O catalisador também contém óxido de cromo, que atua como promotor textural. Quando preparado, o ferro está na forma de hematita e é reduzida a magnetita *in situ* [09].

Os catalisadores de ferro usados na síntese de Fischer-Tropsch contêm óxidos de alumínio, magnésio, titânio, cromo e potássio como promotores e óxido de silício como suporte. Eles são preparados por técnicas de precipitação ou por fusão a temperaturas elevadas. Na temperatura de fusão e em contato com o ar, a magnetita é a fase estável do óxido de ferro, mas a forma ativa do catalisador é o ferro metálico. Normalmente a redução é feita com o hidrogênio antes do material introduzido no reator [09].

Na desidrogenação oxidativa do buteno a butadieno, o catalisador passa por um ciclo de oxidação-redução em que o ferro é reduzido e, a seguir, oxidado. Os promotores mais comuns são zinco, manganês e cromo [09].

A produção da acrilonitrila, através da amoxidação do propeno, se tornou um processo industrialmente importante a partir da descoberta de uma série de catalisadores de óxidos metálicos por Idol et. al [46] na SOHIO.

2.4 Estrutura e Propriedades dos Óxidos de Zircônio

O dióxido de zircônio (ZrO_2) é obtido pela calcinação de hidróxidos ou de sais de zircônio (IV) derivados de oxoácidos voláteis. Apresenta-se como um pó branco, duro, com ponto de fusão de $2700^\circ C$ [47]. O óxido de zircônio (ZrO_2) apresenta polimorfismo exibindo as fases, monoclínica, tetragonal e cúbica. A forma monoclínica (badeleíta) se transforma em $1100^\circ C$ para a fase tetragonal que, próximo a $2300^\circ C$, se transforma na fase cúbica que possui uma estrutura similar a fluorita, como mostra a Figura 4. O óxido de zircônio é resistente ao ataque de ácidos e bases em virtude da formação de um filme protetor de óxido, porém se dissolve lentamente sob aquecimento em ácido sulfúrico concentrado e/ou água régia [48]. Este óxido é relativamente abundante e é encontrado na Austrália, Estados Unidos da América e Brasil.

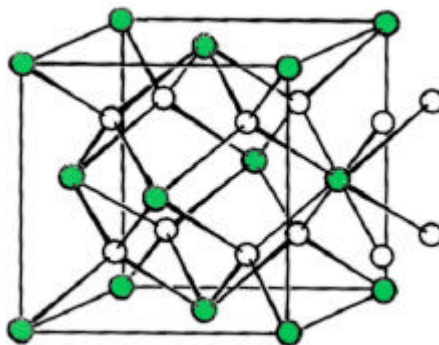


Figura 4- Célula unitária da fluorita [39]

O óxido de zircônio (ZrO_2) tem sido estudado extensivamente como catalisador e como suporte, devido à sua característica anfótera dos grupos hidroxilas da superfície e sua estabilidade térmica, sofrendo uma grande perda de área superficial específica ao aumentar a temperatura de calcinação[49].

O óxido de zircônio é usado industrialmente para catalisar a hidrogenação direta de ácidos carboxílicos aromáticos (por exemplo, ácido benzóico, C_6H_5COOH) para correspondentes aldeídos (neste caso, C_6H_5CHO) pela combinação de reações de hidrogenação e desidratação [49]. Também catalisa a hidrogenação de olefinas, isomerização de olefinas e epóxidos e a

desidratação de álcoois. Quando a zircônia é usada como suporte, observa-se que a atividade e seletividade superiores, aos catalisadores obtidos com suportes convencionais em várias reações como síntese de Fischer-Tropsch, síntese de metanol e hidrodesulfurização [29]. A mais recente aplicação do óxido de zircônio refere-se aos sólidos superácidos, que é um potencial catalisador para as reações de dimerização de olefinas leves assim como na alquilação [40].

2.5 Estrutura e Propriedades dos Óxidos de Lantânio

O óxido de lantânio, La_2O_3 , pode ser obtido, como um pó branco, por calcinação do hidróxido, carbonato ou oxalato [49]. Correspondente ao encontrado na natureza como mozanita (cério, lantânio, tório, neodímio, ítrio) fosfato, e bastnazita (cério, lantânio e ítrio) CO_3F , que são os principais minérios em que o lantânio ocorre nas porcentagens 25% e 38%, respectivamente. Os principais depósitos de monazita são encontrados na Índia, Estados Unidos da América, Brasil, África do Sul e Austrália. Os principais depósitos de bastnazita estão nos Estados Unidos da América (Califórnia e Novo México). Outros minerais que contêm o lantânio são a cerita e a alanita [50-52].

O óxido de lantânio possui estrutura do tipo A- M_2O_3 como mostra a Figura 5. O íon La^{3+} exibe o número de coordenação 7; o átomo de lantânio tem quatro átomos de oxigênio a 2,42 Å e três outros a 2,69 Å. O óxido de lantânio é insolúvel em água, mas reage vigorosamente para formar o hidróxido correspondente e, quando aquecido é facilmente solubilizado em ácidos minerais [49, 51]. É conhecido que o óxido de lantânio cristaliza em estrutura hexagonal a 2050°C [32].

O óxido de lantânio possui diversas aplicações industriais. É usado como conversor de gás de automóveis, como óxido refratário e como suporte na formação de metanol [32]. Também tem se mostrado um potencial catalisador na reação de acoplamento oxidativa de metano [49].

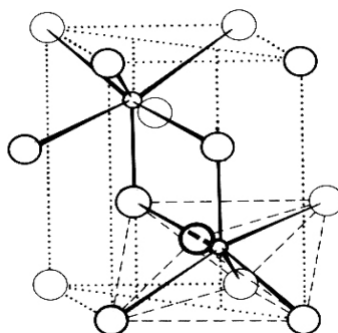


Figura 5- Estrutura de $\text{M}_2\text{O}_3\text{-A}$ [39]

Quando adicionado em pequenas quantidades (1-3%) o óxido de lantânio pode agir como promotor, reduzindo a sinterização da alumina, mantendo as áreas superficiais específicas na faixa de $50-100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ até $1000-1100^\circ\text{C}$ e retardar a transformação de fase. Neste caso, se forma uma solução sólida ultraestável do óxido de lantânio com a alumina, conhecida como espinélio [9]. Estudos realizados por Kus et al mostraram que a basicidade seria o fator determinante da atividade catalítica desse sistema, na reação de acoplamento oxidativa de metano; devido à existência de sítios básicos fortes na superfície deste material, ele seria um catalisador mais promissor para esta reação [53].

2.6 Estrutura e Propriedades dos Óxidos de Nióbio

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é encontrado a partir dos minérios como columbita-tantalita, pirocloro e a loparita. O mais disponível é o pirocloro, dos quais o Brasil concentra 86,8% e Canadá, Nigéria e Congo totalizam 13% [54]. Também é formado durante a oxidação do nióbio em temperaturas acima de 500°C , apresentando polimorfismo e instabilidade térmica. Este composto é insolúvel em água e pode ser solubilizado através da fusão com hidrogenossulfato alcalino ou com carbonato e hidróxido alcalinos; portanto, o óxido comporta-se como anfótero, embora o caráter ácido seja muito fraco. É raramente atacado por ácidos, exceto pelo ácido fluorídrico [46]. Quando reduzido com hidrogênio forma o óxido de nióbio (NbO_2) a $800-1000^\circ\text{C}$ e posteriormente, ao composto NbO em temperaturas mais altas e mais lentamente [49].

O óxido de nióbio (Nb_2O_5) apresenta polimorfismo, que compartilhando vértices e extremidades dos octaedros de NbO_6 formam várias combinações. A complexidade da estrutura cristalina do óxido de nióbio (Nb_2O_5) se deve às subunidades que podem ser unidas de modos indefinidamente variados. Talvez estas “formas” devam ser consideradas como politipos em lugar de polimorfismo, pois eles possuem um tipo particular de mecanismo de crescimento e, em alguns casos, pode ser estabilizado através de outros átomos. Neste caso, eles têm mais em comum com os politipos, por exemplo, SiC ou ZnS em lugar de polimorfismo normal [39].

Quando adicionado em pequenas quantidades em catalisadores conhecidos, o óxido de nióbio causa um aumento da atividade catalítica e a seletividade e prolonga o tempo de vida útil do catalisador, em várias reações. Dentre elas, a desidrogenação oxidativa de alcanos, a remoção de óxido de nitrogênio (NO), o craqueamento de cumenos, a oxidação e amoxidação de olefinas e as reações de condensação, metilacetato com formaldeído para formar metacrilato [34, 55-56].

Empregando o óxido de nióbio como suporte, observa-se um pronunciado efeito nos catalisadores na reação de hidrogenação de monóxido de carbono, na síntese de metil-isobutil-

cetona a partir de acetona, nas reações de hidrotratamento, desidrogenação de ciclohexano e na combustão de propano [34, 55-56].

2.7 Estrutura e Propriedades dos Óxidos de Titânio

O dióxido de titânio, TiO_2 , é um sólido branco muito estável, que torna-se refratário quando aquecido a altas temperaturas. Funde a 1825°C . O dióxido de titânio é anfótero e é insolúvel em água, mas dissolve tanto em ácido como em base, além de apresentar poliformismo. Ocorre principalmente como rutilo (tetragonal), que é a única fase estável, como anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbica), fases metaestáveis que se transformam irreversivelmente a rutilo sob aquecimento [49].

Na estrutura do rutilo, Figura 6, aparecem números de coordenação 6 e 3, sendo octaédrico e triangular os arranjos vizinhos mais próximos dos íons positivo e negativo, respectivamente [48].

O dióxido de titânio, TiO_2 , pode ser obtido a partir da ilmenita pelo tratamento com ácido sulfúrico, seguida por hidrólise e então, desidratação térmica. Os principais produtores são o Canadá, a Austrália, e a Noruega.

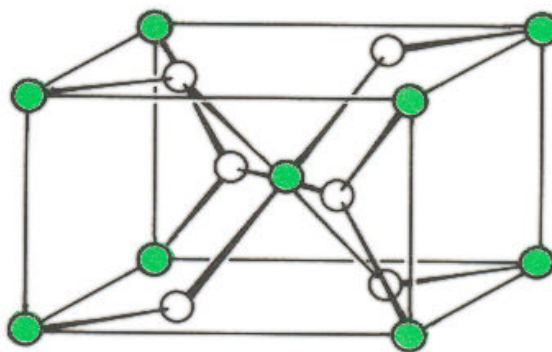


Figura 6- Estrutura do Rutilo [39]

A titânia, como suporte, tem sido empregada no abatimento de óxidos de nitrogênio (NO_x) e na síntese de Fischer-Tropsch [9]. Além disso, o dióxido de titânio tem sido estudado nas reações de acoplamento oxidativo de metano (COM), oxidação parcial de metano (CPO), oxidação, hidrogenação e hidrogenólise de hidrocarbonetos [57]. Comercialmente a fase mais empregada é a anatase, por possuir uma área superficial específica superior à da fase rutilo. Entretanto, em alguns casos, o rutilo apresenta melhores resultados, como suporte, do que a anatase [33].

2.8 Estrutura e Propriedades dos Óxidos de Magnésio

O óxido de magnésio, MgO, resultante da calcinação de carbonato ou hidróxido de magnésio, é um pó branco e leve, que funde a 2800°C. Também pode ser obtido através dos minérios dolomita, magnesita ou carnalita.

O óxido de magnésio possui rede de cloreto de sódio, como mostrado na Figura 7. Este composto absorve umidade e dióxido de carbono do ar, produzindo hidróxido e carbonato de magnésio. É dissolvido pelos ácidos. A reatividade do óxido de magnésio varia consideravelmente com o método de preparação, sendo tanto menor quanto mais elevada a temperatura a que tenha sido submetida. Trata-se apenas de um efeito de tamanho das partículas, pois a difração de raios X não acusa modificação alguma [49].

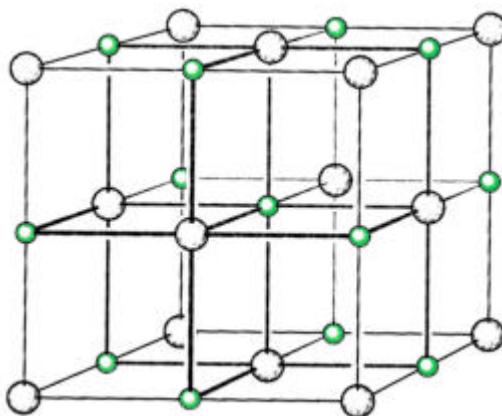


Figura 7- Estrutura do NaCl [39]

O óxido de magnésio é empregado na síntese de acrilonitrila, na indústria de fibras sintéticas, em que acetonitrila e metanol, adsorvidos na superfície do óxido de magnésio (MgO) perdem espécies H^+ para formar a acrilonitrila [48]. A magnésia tem sido estudada como suporte nas reações de reforma a vapor de etanol, combustão de metano e oxidação parcial de metano [58,59].

2.9 Propriedades e Características dos Nanocatalisadores

As nanopartículas têm dimensões entre 1-100 nm. Elas oferecem possibilidades interessantes para aplicações tecnológicas inovadoras sempre em dispositivos pequenos, especialmente em semicondutores, que podem produzir novas capacidades eletrônicas, ópticas e magnéticas. No caso das nanopartículas, a relação de área específica e volume é tão grande que o número de átomos na superfície ou dos limites de grão nas regiões cristalinas são comparáveis

àqueles situados na rede cristalina. Como uma consequência, as nanopartículas, como catalisadores modernos, podem ser um dos mais ativos na catálise química [60]. É conhecido que a atividade catalítica de partículas metálicas suportadas são fortemente dependente do tamanho e da forma das partículas. Catalisadores em nanopartículas são altamente ativos, uma vez que as superfícies das partículas estão disponíveis para catálise.

Na preparação convencional de catalisadores, por coprecipitação ou adicionando ao suporte uma solução aquosa do precursor da partícula metálica, o tamanho e a forma da partícula no catalisador são difíceis de controlar. Recentemente, novos métodos de obtenção de nanocatalisadores, materiais em nanofases e nanoestruturas tem sido descritos na literatura. Na obtenção de nano-agregados de metais de transição, são empregados cinco métodos de síntese: redução do sal do metal de transição; decomposição térmica e métodos fotoquímicos; redução do ligante e deslocamento de compostos organometálicos; emprego de vapor metálico e síntese eletroquímica [61].

Os materiais nanoestruturados apresentam propriedades físicas e químicas novas ou otimizadas comparadas aos materiais convencionais e, por isso, eles são empregados em diversos campos, incluindo nanometais, nanocerâmicas e nanocompósitos. Os óxidos de ferro oferecem um bom exemplo, porque o pó da tradicional maghemita possui propriedades ferrimagnéticas que são empregadas como meio de gravação. Entretanto, as nanopartículas de maghemita possuem um potencial de aplicação maior, por exemplo, na tecnologia de ferrofluidos e na refrigeração magnetocalórica devido às suas características supermagnéticas à temperatura ambiente [62].

Devido à importância dos óxidos de ferro, tanto do ponto de vista científico como tecnológico, assim como à sua potencialidade de aplicação na forma de nanopartículas, um grande número de trabalhos tem sido publicado, referente às propriedades e à obtenção desses materiais [63]. Dois tipos de sistemas são particularmente promissores: nanocompósitos, que consistem de partículas nanométricas de óxidos de ferro encapsuladas ou dispersas em matrizes cerâmicas e poliméricas e os ferrofluidos ou fluidos magnéticos, que são suspensões estáveis das nanopartículas em um meio líquido [63]. Os fluidos magnéticos podem ser preparados a partir de metais e de óxidos magnéticos, sendo os óxidos de ferro (γ -Fe₂O₃ e Fe₃O₄ e as ferritas M²⁺Fe₂O₄, (M = Ni, Co, Cu, Zn e Mn) os mais utilizados.

Devido às suas características, os fluidos magnéticos possuem propriedades únicas de interesse tecnológico bem como de interesse em medicina e em pesquisa básica. O ferrofluido tem sido recentemente aplicado na área de catálise para a ativação de monóxido de carbono e dióxido de carbono para converter estes poluentes e gases tóxicos em produtos menos tóxicos

e/ou de valor agregado por rotas catalíticas em meio aquoso. Foi observado que este material é um catalisador eficiente na oxidação do L-ácido ascórbico (H_2A) na presença de meio oxidante (H_2O_2) [64]. Uma outra possibilidade de aplicação dos fluidos magnéticos à base de ferro é na preparação de catalisadores suportados.

MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais Utilizados

3.1.1 Reagentes e gases utilizados

Oxicloreto de zircônio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) (Vetec, 99,0%)

Nitrato de magnésio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (Vetec, 98%)

Nitrato de lantânio hexahidratado ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) (Vetec, 98%)

Hidróxido de amônio (NH_4OH) (25%) (Synt)

Nitrato férrico nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) (Vetec, 99%)

Cloreto férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) (Vetec, 99%)

Cloreto ferroso ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) (Vetec, 99%)

Ácido clorídrico (HCl) (Synt, 37%)

Ácido nítrico (HNO_3) (Synt, 37%)

Nitrato de prata ($AgNO_3$) (Baker Analyzed Reagent, 99,8%)

Etilbenzeno (Vetec, 99%)

Tolueno (Vetec, 99%)

Benzeno (Vetec, 99%)

Estireno (99%)

Ar Sintético (White Martins, 99,997%)

Nitrogênio (White Martins, 99,996%)

Hélio (White Martins, 99,999%)

Dióxido de carbono (Aga, 99,99 min)

Nitrogênio (White Martins, 99,996%)

Mistura padrão 30,1% nitrogênio em hélio como balanço (White Martins)

Mistura para medidas de TPR 5,00% hidrogênio em nitrogênio como balanço (White Martins)

3.2 Preparação dos Catalisadores

Foram preparadas amostras de óxido de ferro suportado em vários óxidos inorgânicos, tais como, óxido de nióbio (Nb_2O_5), óxido de titânio (TiO_2), óxido de zircônio (ZrO_2), óxido de lantânio (La_2O_3) e óxido de magnésio (MgO). Os dois primeiros foram adquiridos comercialmente enquanto os outros foram preparados pela hidrólise dos seus respectivos sais. Na incorporação do óxido de ferro, foram empregados dois métodos experimentais. No primeiro deles (Método 1), as amostras foram obtidas pela impregnação de uma solução de nitrato férrico. No Método 2, as amostras foram obtidas pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro (solução de fluido magnético ou ferrofluido).

3.2.1 Obtenção dos Suportes

3.2.1.1 Tratamento dos Suportes Comerciais

O óxido de nióbio, Nb_2O_5 (CBMM, HY 340) e o óxido de titânio, TiO_2 rutilo (Millenium, T-568), foram calcinados a $750\text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de ar (50 mLmin^{-1}) por 5 h com uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C/min}$, empregando-se um forno mufla NEY, modelo Vulcan3/550. Após o tratamento térmico, foram obtidas as Amostras NB e TI, indicando óxido de nióbio e óxido de titânio respectivamente.

3.2.1.2 Preparação dos Óxidos Metálicos utilizados como suportes

3.2.1.2.1 Preparação do Óxido de Zircônio

O precursor do suporte à base de zircônio foi obtido pela hidrólise do oxiclreto de zircônio com hidróxido de amônio. Preparou-se uma solução 1 M de oxiclreto de zircônio (250 mL), dissolvendo aproximadamente 81 g em água. Usando uma bomba peristáltica foram adicionadas, simultaneamente, as soluções de oxiclreto de zircônio e uma solução (8,0%) de hidróxido de amônio, a um béquer contendo 50 mL de água destilada. As soluções foram adicionadas com a mesma vazão (10 mLmin^{-1}) e o sistema foi mantido sob agitação magnética e à temperatura ambiente, durante a reação. Após a adição completa da solução de oxiclreto de zircônio, o pH foi ajustado para 10, através da adição de hidróxido de amônio concentrado (30%). A solução coloidal foi maturada por 24 h, sob agitação constante, empregando um agitador mecânico. Em seguida, o sistema foi centrifugado a 2500 rpm por 4 min e o gel obtido foi lavado com água destilada. E este procedimento foi repetido por seis vezes, até não se detectar íons cloreto no sobrenadante, pelo método de Mohr [65]. O gel foi secado na estufa a

120 °C durante 12 h, passado em moinho de rolos e peneirado em 100 mesh. O material obtido foi calcinado a 750 °C por 5 h, sob fluxo de ar (50 mLmin⁻¹) e uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, para obter a Amostra ZR.

3.2.1.2.2 Preparação do Óxido de Lantânio

A amostra foi obtida pela hidrólise do nitrato de lantânio com hidróxido de amônio. Preparou-se uma solução 1 M de nitrato de lantânio (250 mL), dissolvendo aproximadamente 108 g em água. Usando uma bomba peristáltica foram adicionadas, simultaneamente, as soluções de nitrato de lantânio e uma solução (8,5%) de hidróxido de amônio, a um béquer contendo 50 mL de água destilada. Em seguida, procedeu-se como descrito no item 3.2.1.2.1, obtendo a Amostra LA.

3.2.1.2.3 Preparação do Óxido de Magnésio

A amostra foi obtida pela hidrólise do nitrato de magnésio com hidróxido de amônio. Preparou-se uma solução 1 M de nitrato de magnésio (250 mL), dissolvendo aproximadamente 65 g em água. Em seguida, procedeu-se como descrito no item 3.2.1.2.2, obtendo a Amostra MG.

3.2.2 Preparação dos catalisadores de óxido de ferro (Método 1)

Os catalisadores foram obtidos pela impregnação da solução de nitrato férrico nonahidratado nos suportes estudados. Neste processo, o suporte foi disperso na solução aquosa do sal metálico (5mL/g de suporte) e mantido sob agitação por 4 h em agitador mecânico. O excesso de água foi evaporado em banho-maria a 70°C. Após, o catalisador era secado por 12 h. Todos os catalisadores foram calcinados a 750 °C por 5 h, com fluxo de ar (50 mLmin⁻¹) e rampa de aquecimento 10 °C/min. A quantidade de óxido de ferro suportado era de 10% m/m. As amostras obtidas foram identificadas como FNB (óxido de ferro suportado em óxido de nióbio), FTI (óxido de ferro suportado em óxido de titânio), FZR (óxido de ferro suportado em óxido de zircônio), FLA (óxido de ferro suportado em óxido de lantânio) e FMG (óxido de ferro suportado em óxido de magnésio).

3.2.3 Preparação das Nanopartículas de Óxido de Ferro

3.2.3.1 Síntese da Suspensão das Nanopartículas de óxido de ferro (Fluído Magnético ou Ferrofluido)

Para preparar nanopartículas polidispersas de magnetita foram realizadas as reações, mostradas na Equação (13):



Foi preparada uma solução aquosa com razão molar de Fe(II)/Fe(III)=0,5 e um pH ajustado para 11-12. Então, foram dissolvidos sucessivamente 5,2 g de FeCl₃ e 2,0 g de FeCl₂ em 0,85 mL de HCl concentrado e 25 mL de água deionizada e desoxigenada (borbulhamento de N₂ por 30 min) sob agitação. A solução resultante era gotejada em 250 mL de 1,5 M de NaOH sob vigorosa agitação. A última etapa gerou um precipitado preto. É verificado que a amostra é atraída in situ por um ímã quando colocado próximo ao precipitado preto da magnetita (Fe₃O₄). O sobrenadante era removido do precipitado por decantação. A água deionizada e desoxigenada era adicionada ao precipitado e a solução decantava depois da centrifugação a 4000 rpm. Este procedimento foi repetido três vezes, com 500 mL de uma solução 0,01 M de HCl que foi adicionada com agitação ao precipitado para neutralizar as cargas aniônicas das nanopartículas. As nanopartículas coloidais catiônicas eram separadas por centrifugação (4000 rpm) e peptizadas por adição de água. O resultado era uma solução coloidal catiônica limpa e transparente (hidrosol).

3.2.3.2 Preparação dos catalisadores de nanopartículas de óxido de ferro (Método 2)

As amostras foram obtidas pela deposição da solução das nanopartículas de óxido de ferro (fluído magnético). Os suportes foram previamente tratados com água (5mL/g de suporte), com pH ajustado aproximadamente para 3, adicionando gotas de ácido nítrico concentrado. A deposição das nanopartículas de óxido de ferro ocorreu pela imersão do suporte (5mL/g de suporte) por 2 h em solução do fluído magnético sob agitação. Após, a amostra foi centrifugada a 2000 rpm e em seguida, o catalisador foi secado por 30 min. Novamente, o suporte foi colocado em contato com o fluído, sendo que, este procedimento foi repetido cinco vezes e no final o material foi secado na estufa a 120 °C por 12 h. Todos os catalisadores foram calcinados a 600 °C por 4 h, com fluxo de 50 mL/min e rampa de aquecimento 10 °C/min. A quantidade de óxido de ferro suportado era de 10% m/m. As amostras obtidas foram NFNB (nanopartículas de óxido de ferro suportado em óxido de nióbio), NFTI (nanopartículas de óxido de ferro suportado em

óxido de titânio), NFZR (nanopartículas de óxido de ferro suportado em óxido de zircônio), NFLA (nanopartículas de óxido de ferro suportado em óxido de lantânio) e NFMG (nanopartículas de óxido de ferro suportado em óxido de magnésio). Na Figura 8 estão relacionados os catalisadores obtidos e seus respectivos códigos.

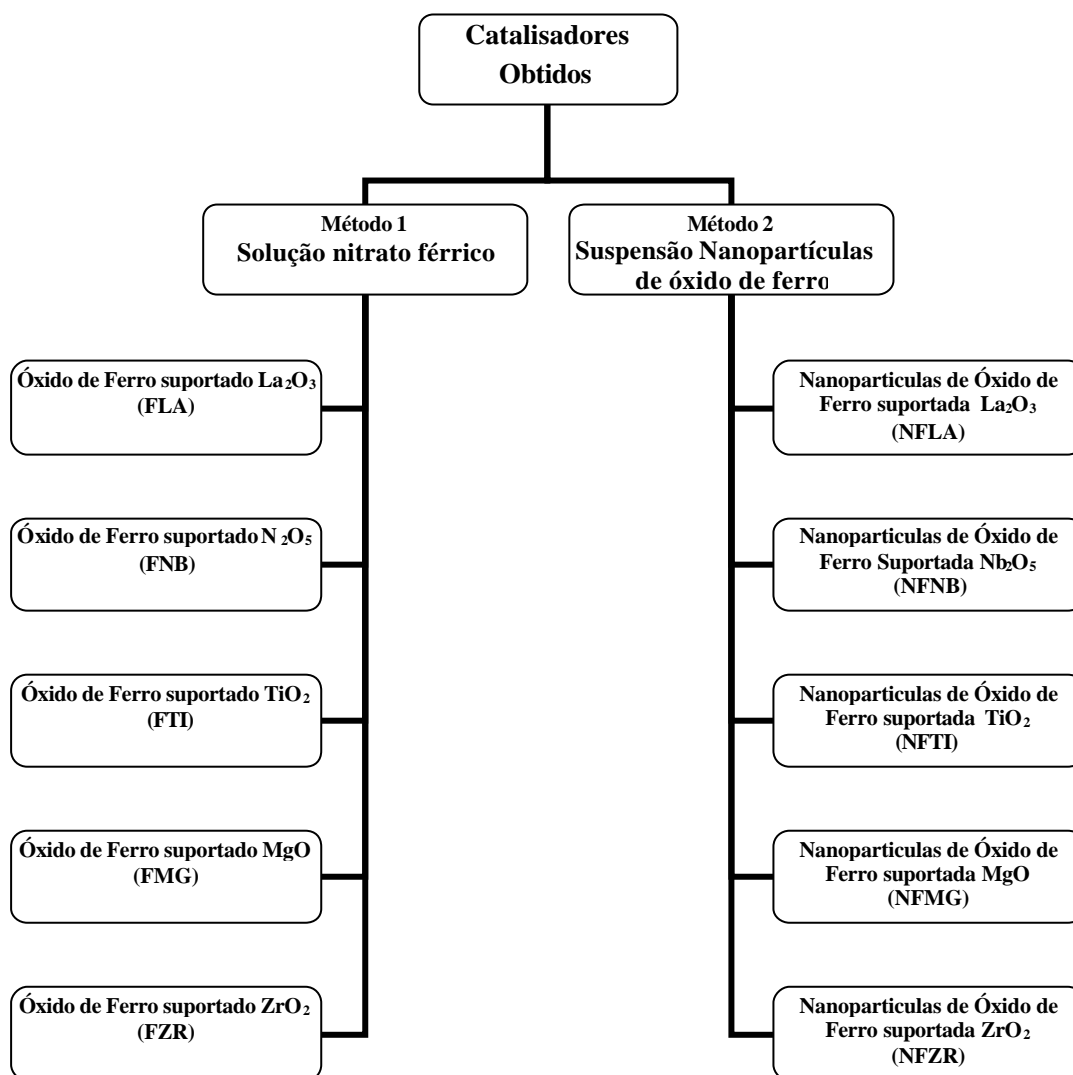


Figura 8- Fluxograma de preparação das amostras

3.3 Caracterização das amostras

3.3.1 Análise Química

Os teores de ferro, nos catalisadores novos, foram determinados através de um espectrofotômetro de absorção atômica, marca Spectr AA 220 com lâmpada de cátodo oco de ferro. Pesou-se aproximadamente 0,01 g das amostras, transferiu para um béquer e adicionou 3

mL de ácido clorídrico concentrado 37%. O recipiente foi aquecido até a temperatura de ebulição e mantido por 10 min. Somente a amostra de óxido de ferro suportada em nióbio (FNB) permaneceu por 17 min. Em seguida, resfriada a temperatura ambiente. Filtrada para remoção do suporte, transferida e avolumada com água deionizada para um balão de 50 mL. Tomou-se um alíquota de 1 mL que foi transferida para um balão de 10 mL.

3.3.2 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

As análises de termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA) foram realizadas no equipamento Meter Toledo modelo TGA/SDTA851. O procedimento consistiu em adicionar um cadinho de platina vazio no aparelho, aquecendo-se o sistema de 25 a 1000 °C, com taxa de aquecimento 10 °C/min sob fluxo de ar sintético 50 mL/min. Atingida a temperatura ambiente, retirou-se o cadinho e introduziu aproximadamente 0,006 g de amostra. Em seguida, colocou o cadinho no analisador sob o fluxo de 50 mL/min de ar sintético, esperou a microbalança estabilizar e iniciou o aquecimento nas mesmas condições experimentais empregadas na obtenção da curva de referência. As amostras selecionadas para termogravimetria e análise térmica diferencial foram, as amostras dos suportes antes da calcinação e dos precursores dos catalisadores.

3.3.3 Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram conduzidas em equipamento Shimadzu modelo XD3A, usando radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5420 \text{ \AA}$) e o filtro de níquel. Os experimentos foram realizados empregando-se 40 kV e 30 mA e um intervalo de análise de 2θ entre 10-80°, com uma velocidade de varredura 2°/min. As amostras foram analisadas pelo método do pó, em que a amostra foi colocada sobre um porta-amostra de alumínio e com ajuda de uma lâmina de vidro a amostra foi compactada.

3.3.4 Medidas de Área Superficial Específica e de Porosidade

As medidas foram realizadas no equipamento Micromeritics modelo ASAP 2020. No procedimento, pesou-se aproximadamente 0,3 g de amostra e colocou-se numa célula de vidro que foi evacuada até 10 μmHg inicialmente e depois aquecida numa taxa de 10 °C/min sob fluxo de nitrogênio até 200 °C, permanecendo por 30 min, com a finalidade de remover compostos voláteis e umidade. Em seguida, a amostra foi pesada novamente e submetida a uma segunda etapa de limpeza sob um vácuo de 1 μmHg . Posteriormente, a cela foi imersa em nitrogênio líquido e procedeu-se a análise. Empregou-se o método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) para

calcular a área superficial específica. E o modelo matemático de Barret-Joyner-Halenda (BJH) para calcular a distribuição de tamanho de poros.

3.3.5 Redução Termoprogramada (TPR)

As análises de redução termoprogramada foram realizadas no equipamento Micromeritics modelo TPR/TPD 2900. Pesou-se aproximadamente 0,3 g das amostras de óxido de ferro suportadas calcinadas e 0,5 g dos óxidos puros (suportes) calcinados, em uma célula de quartzo que foi conectada ao equipamento. A amostra foi submetida a um pré-tratamento para eliminar umidade e impurezas. A amostra foi aquecida numa taxa de 10 °C/min sob fluxo de nitrogênio 60 mL/min até alcançar 160 °C, permanecendo nesta temperatura por 30 min. Em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente. O gás foi trocado pelo de análise, uma mistura de 5% de hidrogênio em nitrogênio e esperou-se que a linha de base se estabilizasse. Uma mistura de nitrogênio líquido e acetona foi preparada e colocada no trap. A amostra foi aquecida até 1000 °C sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min com fluxo da mistura 60 mL/min, em que obteve-se os perfis de redução de cada amostra.

3.4 Avaliação da Atividade Catalítica

A atividade catalítica dos sólidos foi avaliada na reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono com a razão etilbenzeno/CO₂ =10. O sistema catalítico empregado está esquematizado na Figura 9. Os experimentos foram conduzidos à pressão atmosférica e o leito catalítico contendo 0,3 g da amostra, foi sustentado com esferas de vidro.

O teste microcatalítico era constituído por:

A. Central de gases:

1. Nitrogênio(N₂), usado como gás de arraste do etilbenzeno, com vazão de 20 mL/min.
2. Dióxido de carbono(CO₂), usado como gás oxidante durante a reação, com vazão de 8 mL/min.

B. Banho de aquecimento com glicerina.

C. Saturador de aço inox, mantido a 77 °C.

D. Forno acoplado ao controlador de temperatura.

E. Reator - em aço inox, com diâmetro de 3/16". A temperatura de 600 °C no leito catalítico foi medida usando-se um termopar, ligado a um indicador de temperatura.

F. Cromatógrafo, Varian Star modelo 3600 cx, estava em linha com o reator contendo uma coluna capilar FFAP 50 m x 0,2 mm x 0,33 µm e um detector de ionização em chama, operando nas seguintes condições: temperatura da coluna=80 °C, temperatura do

detector=150 °C, temperatura do injetor=250 °C, a vazão do gás de arraste (hidrogênio)=30 mL/min.

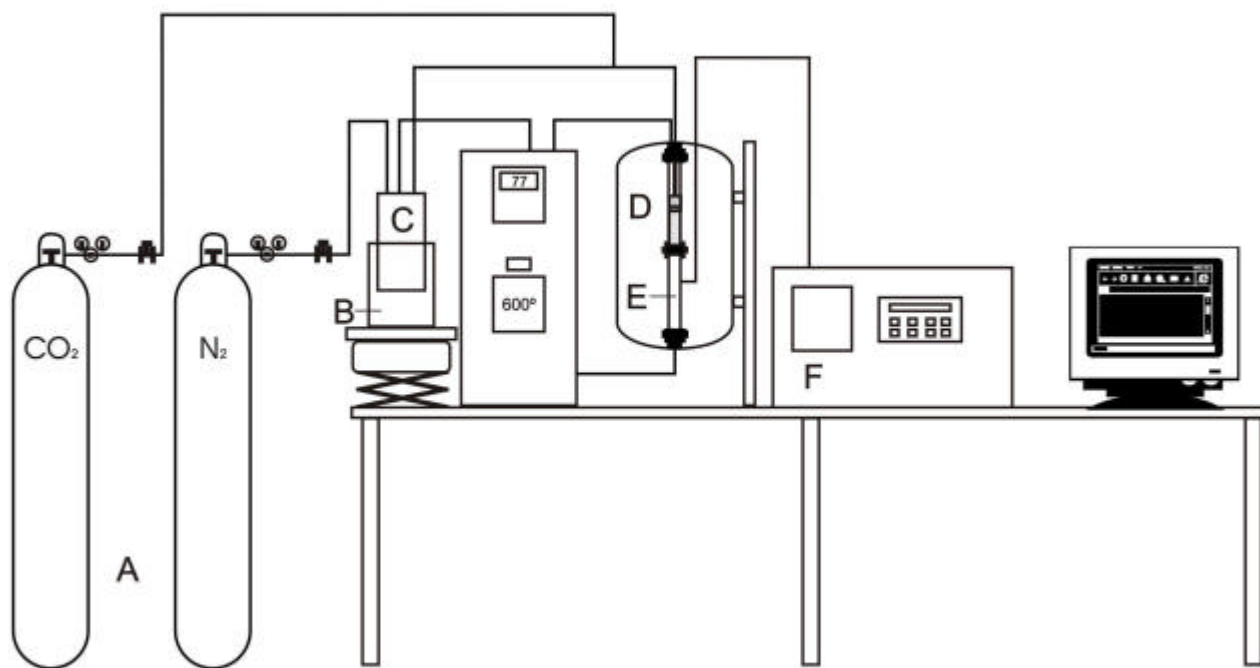


Figura 9 - Esquema do teste microcatalítico da reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono.

- A- Central de gases
- B- Banho de óleo
- C- Saturador
- D- Forno
- E- Reator
- F- Cromatógrafo a gás

Durante as medidas, um fluxo de nitrogênio (20 mL/min) borbulhava no saturador contendo etilbenzeno a 77 °C. O dióxido de carbono (8 mL/min) entrou na corrente de N₂ e etilbenzeno e a corrente resultante foi conduzida por uma tubulação de aço inox, aquecida a 120 °C até ao reator. O reator, contido num forno, era mantido a 600 °C \pm 1°C, por 6 h de reação. Os produtos, na saída do reator eram analisados por um cromatógrafo a gás, em linha com o reator, em intervalos de trinta minutos.

Ao final do teste catalítico, o fluxo de nitrogênio que passava pelo saturador e o dióxido de carbono foram interrompidos, e o reator foi resfriado até à temperatura ambiente com fluxo de

nitrogênio. As amostras usadas no teste catalítico foram caracterizadas por difração de raios X e medida de área específica.

Resultados

4.1 Análise Química

Os resultados da análise química dos teores de óxido de ferro nos catalisadores estão apresentados na Tabela 01. Nota-se que as quantidades de ferro variaram tanto na preparação das amostras por impregnação da solução aquosa de nitrato férrico, como pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro. Em todos os casos, os teores de óxido de ferro foram inferiores aos nominais, com exceção dos materiais à base de magnésia.

Tabela 01- Resultados de análise química dos catalisadores obtidos. O símbolo F indica as amostras obtidas por impregnação da solução de nitrato férrico e o símbolo NF os materiais obtidos por deposição das nanopartículas de óxido de ferro. Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR representam os suportes lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia.

Amostras	% Fe ₂ O ₃ nominal	% Fe ₂ O ₃ obtido	Intervalo de Confiança
FLA	10	9,29	± 0,07
FNB	10	1,29	± 0,03
FTI	10	10,19	± 0,07
FMG	10	12,66	± 0,08
FZR	10	8,67	± 0,08
NFLA	10	7,97	± 0,06
NFNB	10	7,06	± 0,06
NFTI	10	5,81	± 0,05
NFMG	10	11,98	± 0,05
NFZR	10	2,33	± 0,03

4.2 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

4.2.1 Termogravimetria (TG) dos precursores

Os termogramas de TG dos precursores dos suportes são mostrados na Figura 10. A amostra de óxido de nióbio (NB) obtida comercialmente apresentou um pequeno ganho de massa

($14,96 \times 10^{-3} \%$) de 30-1000°C, que pode ser resultado da reação da amostra com a atmosfera. Por outro lado, o óxido de titânio (TI), apresentou uma pequena perda de massa (0,72%) até 200°C e um ganho de massa (0,10%) de 205-1000°C, de modo similar ao óxido de nióbio. As amostras preparadas em laboratório, precursores do óxido de magnésio (MG) e óxido de zircônio (ZR) apresentaram uma decomposição típica desses compostos em um único estágio. Isto sugere que as perdas de massa, associadas à saída de compostos voláteis e a formação dos óxidos ocorrem simultaneamente. A amostra de óxido de lantânio (LA), por sua vez, apresentou uma decomposição em múltiplos estágios, mas sem a formação de intermediários estáveis, que pode estar associada à saída de água e compostos nitrogenados, provenientes do nitrato de lantânio, material de partida, em concordância com o trabalho de Mekhemer e Balboul [32].

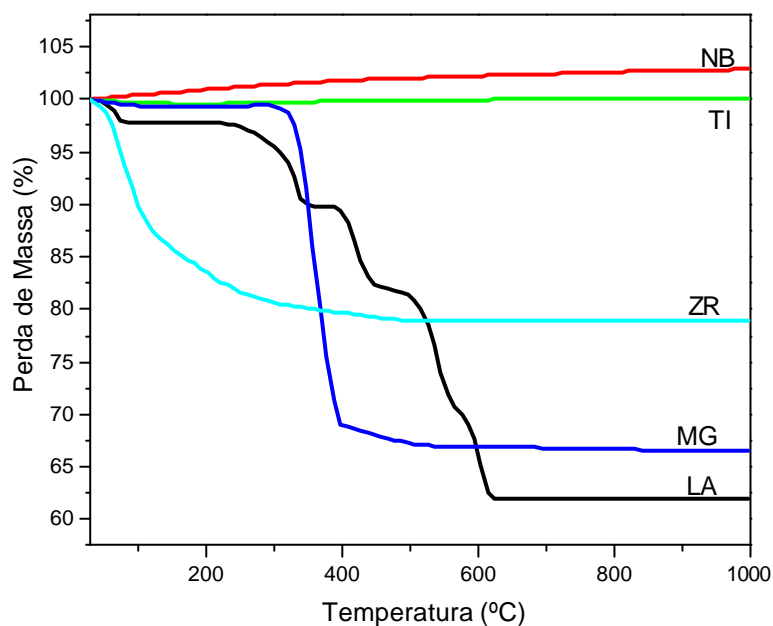
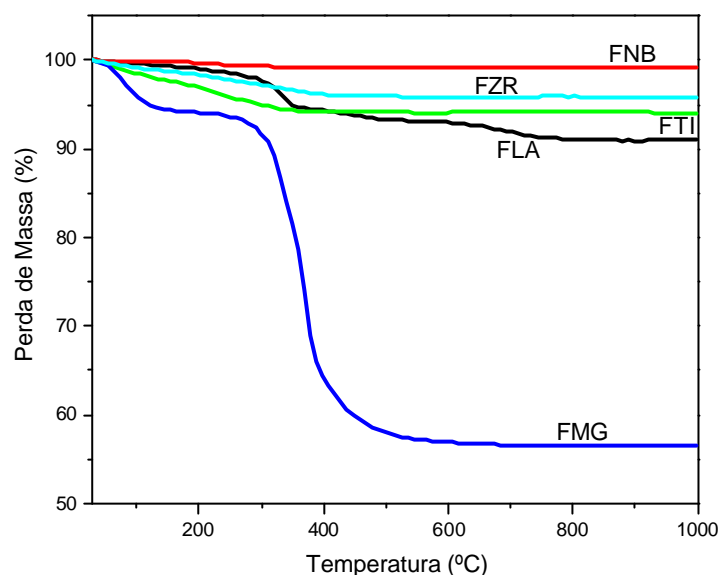


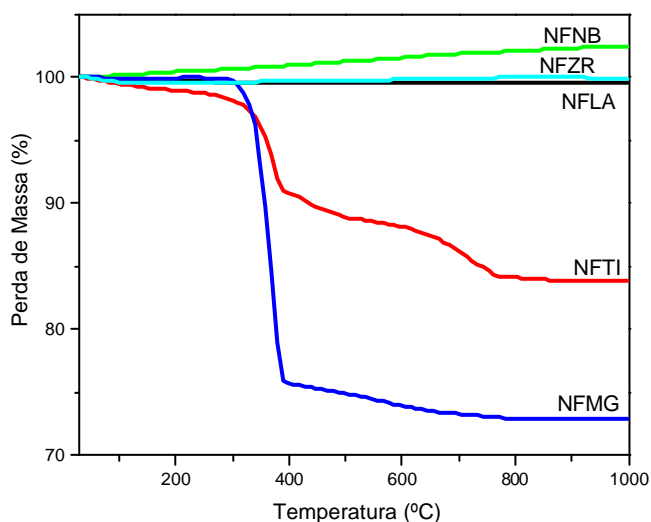
Figura 10- Perfis de TG dos precursores dos suportes. As amostras NB e TI, nióbia e titânia comerciais, respectivamente. As amostras LA, MG e ZR, lantânio, magnésia e zircônia, respectivamente foram preparadas pela hidrólise dos seus respectivos sais.

As curvas dos precursores dos catalisadores de óxido de ferro suportados, mostrados na Figura 11 (a) e (b), apresentaram diferentes perfis, em função dos suportes e do método de preparação. As amostras preparadas pela impregnação da solução aquosa de nitrato férrico apresentaram pequenas perdas de massa, com exceção da amostra de óxido de ferro suportada em óxido de magnésio (FMG). As amostras preparadas pela deposição do fluido magnético (suspensão das nanopartículas de óxido de ferro) sobre nióbia, zircônia e lantânio mostraram um comportamento similar enquanto aqueles à base de titânia (NFTI) e de magnésia (NFMG)

mostraram uma perda acentuada de massa a partir de 290°C. A amostra de nanopartículas de óxido de ferro suportada em óxido de nióbio apresenta um pequeno ganho de massa, similar a curva do óxido de nióbio puro. Isso pode ser atribuído à baixa concentração do óxido de ferro, como mostrado no resultado de análise química.



(a)



(b)

Figura 11- Perfis de TG dos precursores dos óxidos de ferro preparados por diferentes métodos. (a) Amostras F foram preparadas pela impregnação da solução aquosa de nitrato férrico. (b) Amostras NF preparadas pela deposição das nanopartículas de óxido de ferro. Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR, indicam lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia respectivamente.

4.2.2 Análise Térmica Diferencial (DTA) dos precursores

Na Figura 12 são mostrados os termogramas de análise térmica diferencial dos precursores dos suportes. Em todas as curvas se observa um pico endotérmico, a baixas temperaturas, centrado até 80°C. De acordo com a literatura [66] os picos endotérmicos são característicos dos processos físicos, como evaporação e/ou algumas reações de desidratação. Os precursores das amostras preparadas em laboratório apresentaram picos endotérmicos até 600°C, associados à formação dos seus respectivos óxidos; óxido de lantânio (LA), óxido de magnésio (MG) e óxido de zircônio (ZR), em concordância com os resultados de termogravimetria.

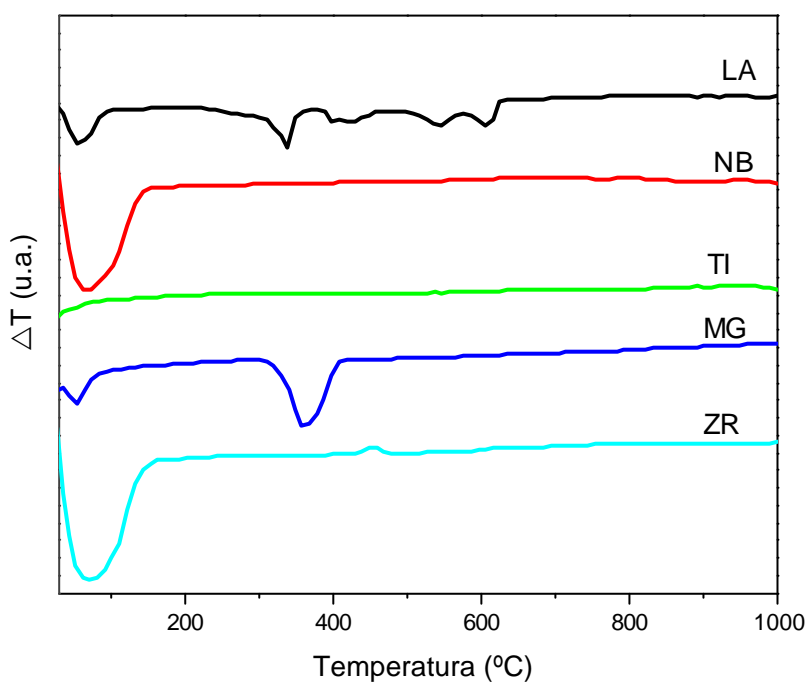


Figura 12- Perfis de DTA dos precursores dos suportes. As amostras NB e TI, nióbia e titânia comerciais, respectivamente. As amostras LA, MG e ZR, lantânia, magnésia e zircônia, respectivamente foram preparadas pela hidrólise dos seus respectivos sais.

Nas curvas de DTA das amostras de óxido de ferro suportado, mostradas nas Figuras 13 e 14, observam-se os efeitos endotérmicos resultantes da perda de água adsorvida ou estrutural e efeitos exotérmicos resultantes das transformações de fase [65].

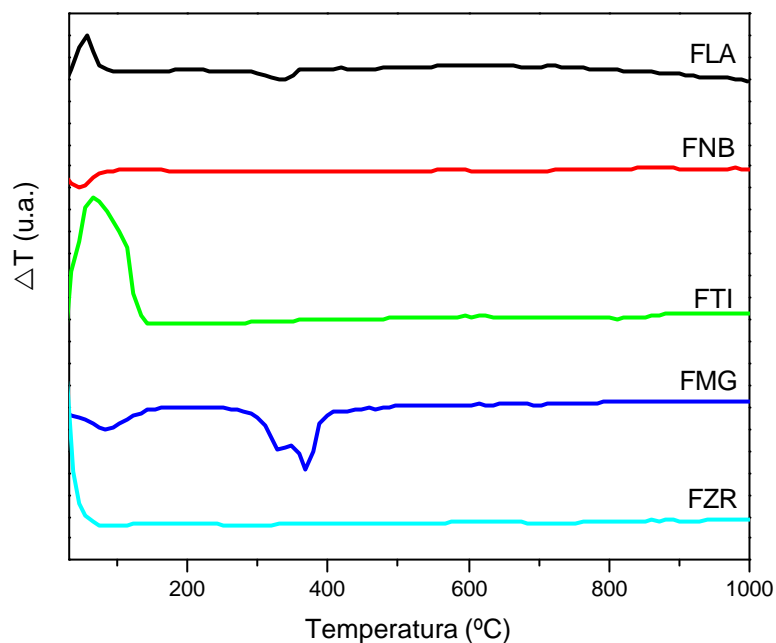


Figura 13- Perfis de DTA dos precursores dos óxidos de ferro preparados pela impregnação da solução aquosa de nitrato férrico, símbolo F. Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR, indicam lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia respectivamente.

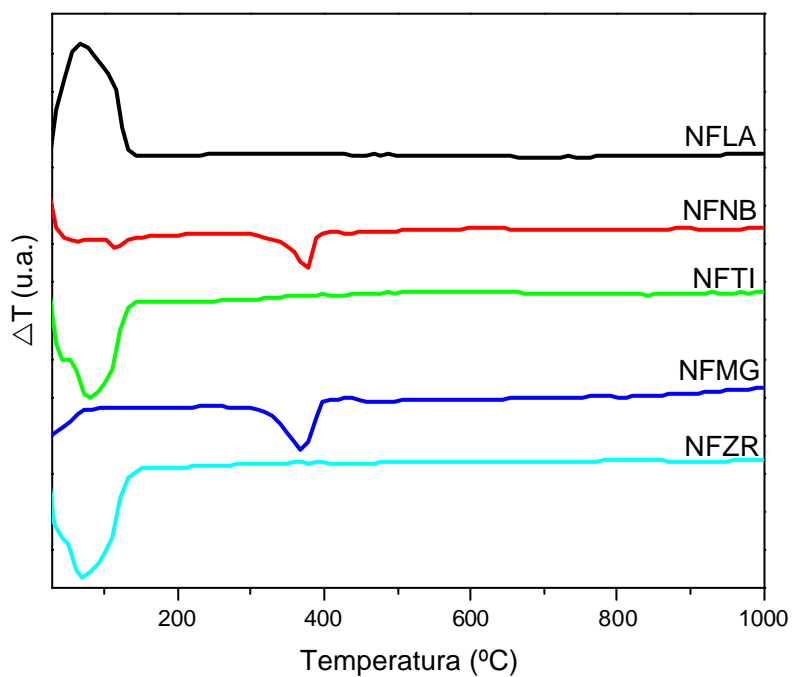


Figura 14- Perfis de DTA dos precursores dos óxidos de ferro preparados pela deposição das nanopartículas de óxido de ferro, símbolo NF. Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR, indicam lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia respectivamente.

4.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos suportes novos e usados são apresentados nas Figuras 15 e 16 e as distâncias interplanares, calculadas a partir dos difratogramas, são mostrados nas Tabelas 02-06. No caso dos suportes novos foi confirmada a presença das fases esperadas. A amostra de óxido de zircônio apresenta uma mistura de fases, em que prevalece a fase monoclinica. Após a reação de desidrogenação do etilbenzeno, os sólidos apresentaram difratogramas com o mesmo perfil indicando que os materiais são estáveis, no meio reacional. Não se observou alargamento ou estreitamento significativo dos picos, indicando que não houve variação da cristalinidade ou tamanho de partícula.

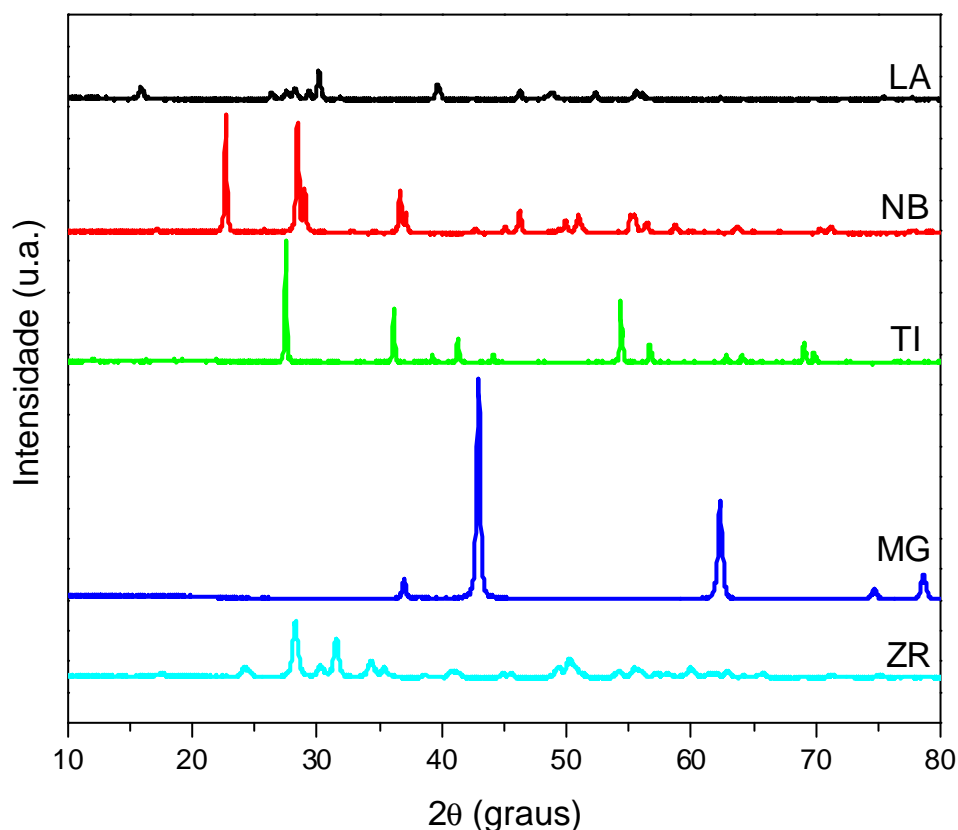


Figura 15- Difratogramas de raios X dos suportes novos, antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno. As amostras LA, NB, TI, MG e ZR: lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia.

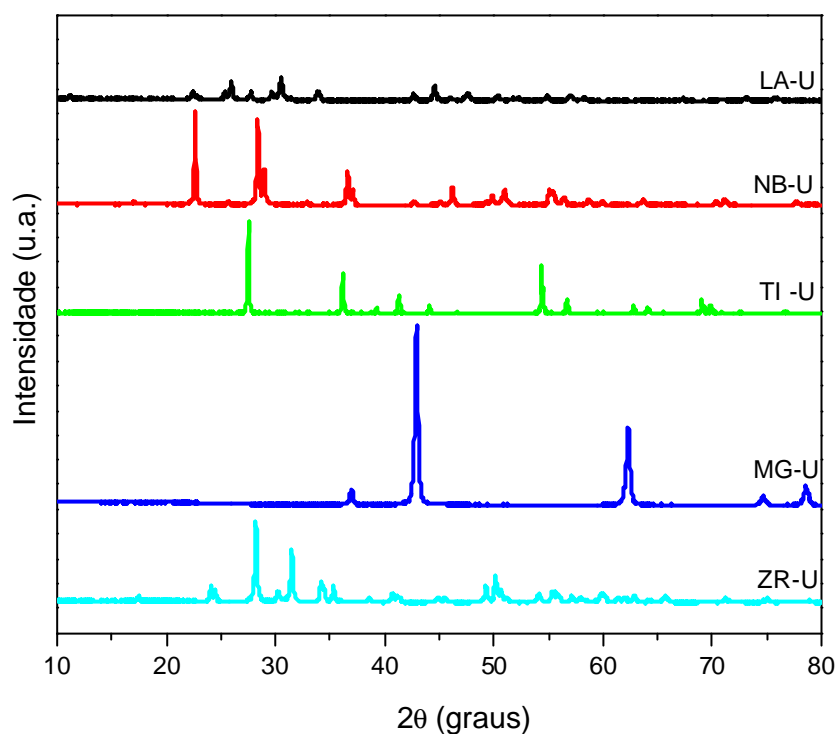


Figura 16- Difratoogramas de raios X dos suportes usados, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno. As amostras LA, NB, TI, MG e ZR: lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia. O símbolo U indica os catalisadores usados.

Tabela 02- Distâncias Interplanares (d) do óxido de lantânio (LA) antes e após a desidrogenação do etilbenzeno.

Ficha JCPDS 83-2034 La(OH)₂	Ficha JCPDS 83-1354 La₂O₃	Distância Interplanar (d) (Å) ±0,05	
		LA NOVA	LA USADO
5,55		5,59	
	3,51		3,50
3,27	3,21	3,24	3,21
2,83	3,08	2,81	3,05
2,28	2,02	2,30	2,03
1,92	1,82	1,82	1,81
1,60	1,69	1,66	1,67
1,45	1,54	1,56	1,58
1,34	1,35	1,35	1,39
1,23	1,30	1,25	

Tabela 03- Distâncias Interplanares (d) do óxido de nióbio (NB) antes e após a desidrogenação do etilbenzeno.

Ficha JCPDS 74- 0298 Nb₂O₅	Distância Interplanar (d) (Å) ±0,05	
	NB NOVA	NB USADO
	3,91	3,91
3,87	3,86	3,86
3,16	3,17	3,14
3,04	3,04	3,05
2,47	2,45	2,45
2,13	2,11	2,11
2,02	2,00	2,01
1,84	1,82	1,82
1,67	1,66	1,66
1,56	1,57	1,57

Tabela 04- Distâncias Interplanares (d) do óxido de titânio (TI) antes e após a desidrogenação do etilbenzeno.

Ficha JCPDS 88-1173 Rutilo TiO₂ (R)	Distância Interplanar (d) (Å) ±0,05	
	TI NOVA	TI USADO
3,21	3,23	3,23
2,47	2,47	2,48
2,27	2,28	2,29
2,17	2,18	2,18
2,03	2,04	2,05
1,67	1,68	1,68
1,60	1,62	1,62
1,47	1,47	1,47
1,43	1,45	1,45
1,34	1,35	1,35
1,33	1,35	1,34

Tabela 05- Distâncias Interplanares (d) do óxido de magnésio (MG) antes e após a desidrogenação do etilbenzeno.

Ficha JCPDS 87-0652 MgO	Distância Interplanar (d) (Å) ±0,05	
	MG NOVA	MG USADO
2,43	2,42	2,43
2,10	2,10	2,10
1,48	1,48	1,48
1,26	1,27	1,27
1,21	1,21	1,21

Tabela 06- Distâncias Interplanares (d) do óxido de zircônio (ZR) antes e após a desidrogenação do etilbenzeno.

Ficha ASTM 13-307 Monoclínica ZrO₂ (M)	Ficha ASTM 17-0923 Tetragonal ZrO₂ (T)	Ficha JCPDS 49-1642 Cúbica ZrO₂ (C)	Distância Interplanar (d) (Å) ±0,05		FASE
			ZR NOVA	ZR USADO	
5,04			5,04	5,04	M
3,63			3,60	3,63	M
3,16			3,15	3,16	M
2,94		2,96	2,94	2,95	M + C
2,83			2,83	2,83	M
2,62	2,60		2,60	2,62	M + T
2,28	2,54	2,56	2,53	2,53	M + T + C
2,21	2,21		2,20	2,21	M + T
1,84	1,83	1,81	1,84	1,84	M + T + C
1,82	1,81		1,81	1,81	M + T
1,69	1,71		1,69	1,69	M
1,66			1,65	1,65	M
1,54	1,58	1,54	1,54	1,54	M + T + C
1,48	1,49	1,48	1,47	1,47	M + T + C

As Figuras 17 e 18 e as Tabelas 07 e 08 mostram os resultados obtidos com os catalisadores de óxidos de ferro suportados antes e após a reação de desidrogenação do etilbenzeno, preparados pela impregnação da solução aquosa de nitrato férrico. No caso dos catalisadores novos, Figura 17 e Tabela 07, foram observados picos atribuídos à hematita..

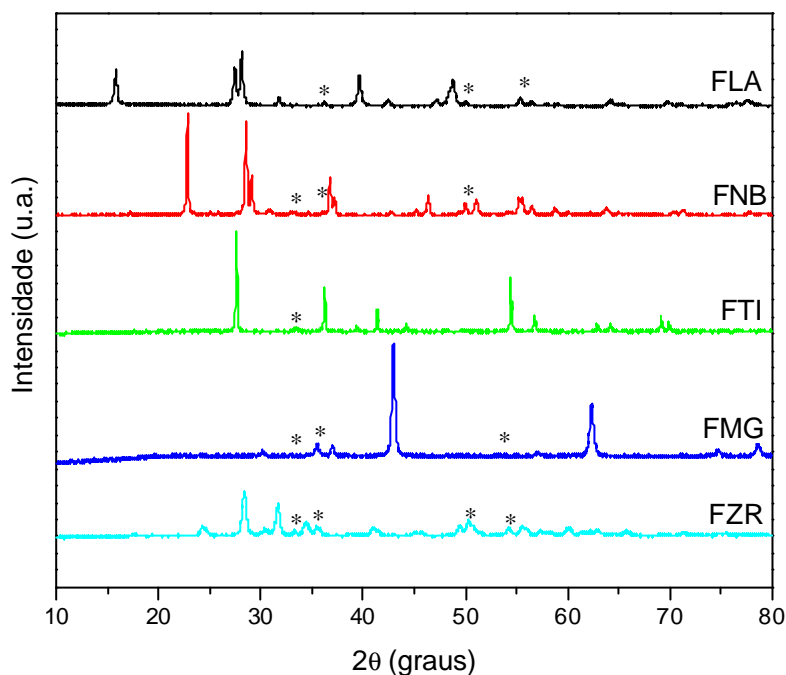


Figura 17- Difratomogramas de raios X dos catalisadores de óxidos de ferro suportados, antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno. As amostras F foram preparadas pela impregnação da solução aquosa de nitrato férrico. Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR, indicam lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia respectivamente.

Tabela 07- Distâncias Interplanares dos óxidos de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução aquosa de nitrato férrico, antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno.

Ficha JCPDS 87-1166 Hematita α-Fe₂O₃	Distância Interplanar (d) (Å) ±0,05				
	FLA nova	FNB nova	FTI nova	FMG nova	FZR nova
2,69	2,68	2,69	2,67		2,68
2,51	2,49	2,50	2,49	2,52	2,52
2,29			2,28		
2,20			2,17		
2,07		2,10	2,04	2,13	
1,84	1,84	1,82			1,84
1,69	1,66	1,66	1,68		1,68
1,60		1,62	1,62		
1,48				1,48	1,47
1,31			1,35		1,30

Nos catalisadores usados na reação de desidrogenação do etilbenzeno, Figura 18 e Tabela 08, observou-se a presença de magnetita.

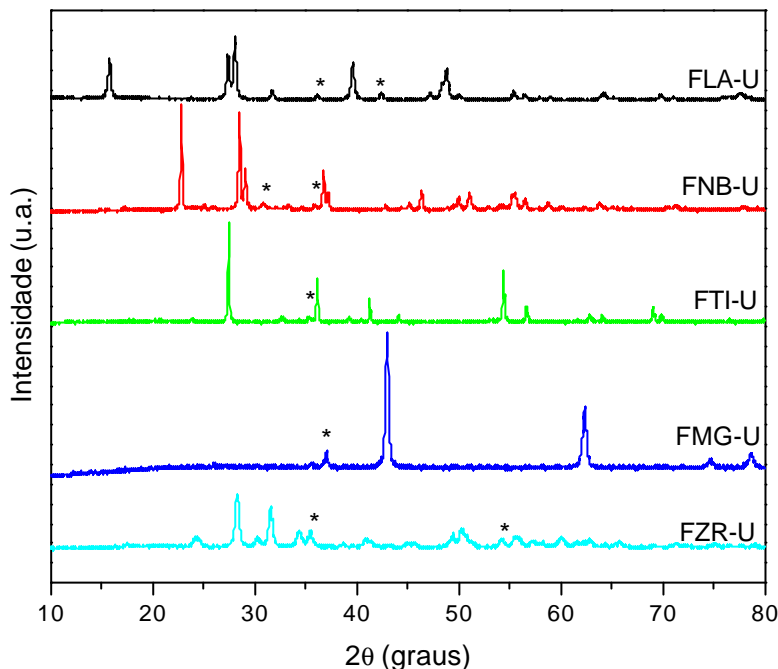


Figura 18- Difratomogramas de raios X dos catalisadores de óxidos de ferro suportados, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno. As amostras F foram preparadas pela impregnação da solução aquosa de nitrato férrico. Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR, indicam lantânio, nióbio, titânio, magnésio e zircônio respectivamente.

Tabela 08- Distâncias Interplanares dos óxidos de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução aquosa de nitrato férrico, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno.

Ficha JCPDS 87-2334 Magnetita Fe ₃ O ₄	Distância Interplanar (d) (Å) ±0,05				
	FLA nova	FNB usado	FTI usado	FMG usado	FZR usado
2,96		2,95			
2,53			2,53		2,52
2,42	2,44	2,44	2,48	2,42	2,48
2,09	2,11	2,11	2,05	2,07	2,09
1,92	1,95	1,96			
1,71		1,73	1,68		1,69
1,61	1,65	1,62	1,62		
1,48	1,45		1,47	1,48	
1,32			1,35		

O mesmo comportamento foi observado com os catalisadores novos e usados obtidos com a deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro (Figuras 19 e 20 e Tabelas 09 e 10).

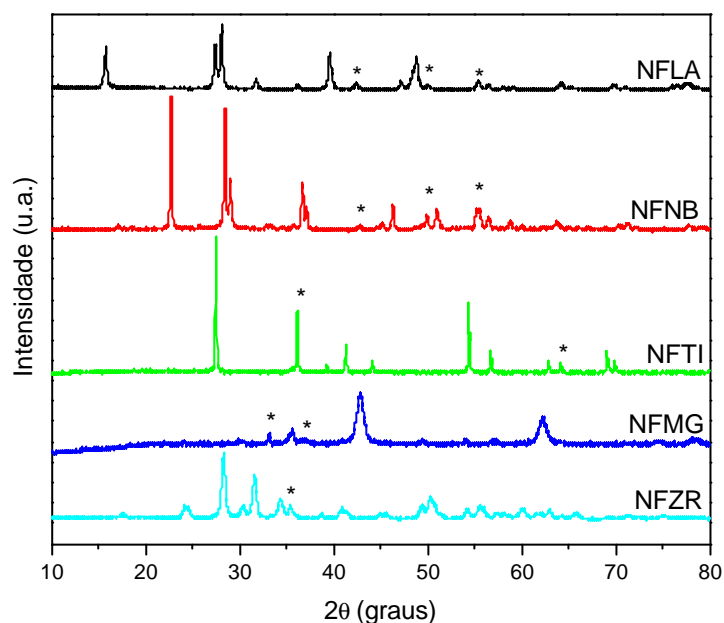


Figura 19- Difratomogramas de raios X dos catalisadores de óxidos de ferro suportados, antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno. As amostras preparadas pela deposição das nanopartículas de óxido de ferro, símbolo NF. Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR, indicam lantânio, nióbio, titânio, magnésio e zircônio respectivamente.

Tabela 09- Distâncias Interplanares dos óxidos de ferro suportados, preparados pela deposição das nanopartículas de óxido de ferro, antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno.

Ficha JCPDS 87-1166 Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Distância Interplanar (d) (Å) $\pm 0,05$				
	NFLA nova	NFNB nova	NFTI nova	NFMG nova	NFZR nova
2,69				2,69	
2,51			2,48	2,52	2,53
2,29			2,29		
2,20			2,18		
2,07	2,11	2,11	2,05	2,10	
1,84	1,82	1,82		1,84	
1,69	1,66	1,66	1,68	1,69	
1,60		1,62	1,62		
1,48		1,45	1,47	1,49	

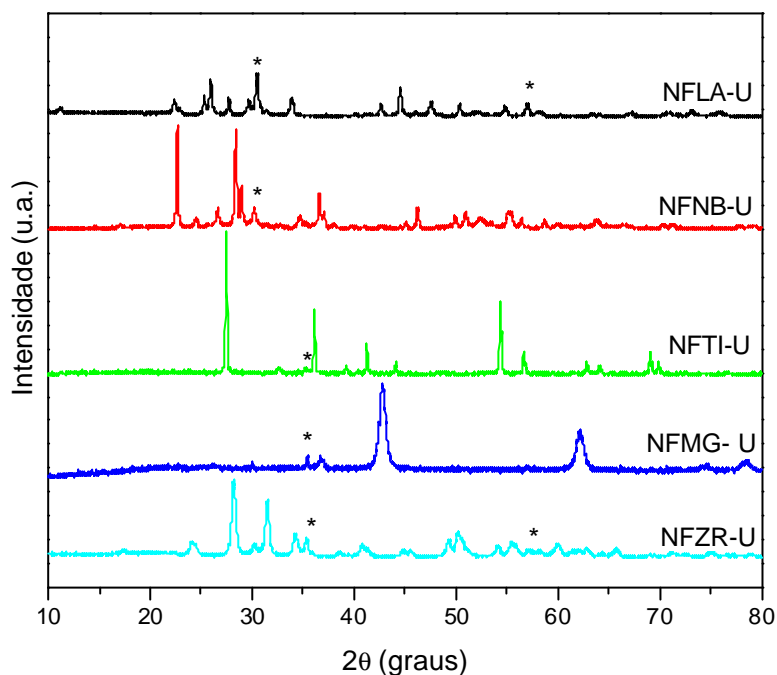


Figura 20- Difratomogramas de raios X dos catalisadores de óxidos de ferro suportados, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno. As amostras preparadas pela deposição das nanopartículas de óxido de ferro, símbolo NF. Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR, indicam lantânio, nióbio, titânio, magnésio e zircônio respectivamente.

Tabela 10- Distâncias Interplanares dos óxidos de ferro suportados, preparados pela deposição das nanopartículas de óxido de ferro, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno

Ficha JCPDS 87-2334 Magnetita Fe ₃ O ₄	Distância Interplanar (d) (Å) ±0,05				
	NFLA usado	NFNB usado	NFTI usado	NFMG usado	NFZR usado
2,96	2,99	2,95			
2,53	2,56		2,54	2,52	2,53
2,42	2,42	2,45	2,48	2,44	
2,09			2,05	2,05	
1,92	1,96	1,96			
1,71			1,68		1,69
1,61	1,62		1,62	1,61	1,65
1,48				1,49	1,47
1,32			1,35		

4.4 Medida de Área Superficial Específica

As áreas superficiais específicas dos suportes e catalisadores, obtidos pela impregnação da solução aquosa de nitrato férrico (calcinação a 750°C por 5h) e pela deposição das nanopartículas de óxido de ferro (calcinadas a 600°C por 4h) são apresentadas nas Tabelas 11,12 e 13. Nota-se que os suportes apresentaram valores típicos dos óxidos metálicos, em função da sua natureza. Adicionando-se ferro a esses materiais, pelo método de impregnação clássica, nota-se que as áreas variaram em função natureza do suporte. Observou-se que as áreas superficiais específicas aumentaram, no caso das amostras à base de nióbia, magnésia e zircônia e diminuíram nos materiais à base de lantânio e titânio. Por outro lado, a deposição de nanopartículas de óxido de ferro provocou um aumento da área superficial específica, independente da natureza do suporte.

Durante a desidrogenação do etilbenzeno as áreas dos suportes aumentaram ou não foram alteradas. A amostra de óxido de lantânio (LA) aumentou de 3m²/g para 15m²/g e os outros suportes não foram alteradas.

No caso dos catalisadores de óxido de ferro suportado, usados na desidrogenação do etilbenzeno e preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, as áreas superficiais específicas diminuíram ou não foram alteradas. Estes resultados mostram que os sólidos que não foram alterados possuem resistência à sinterização e aqueles cujas áreas diminuíram durante a reação, sofreram coalescência de partículas e poros.

Os catalisadores usados de óxido de ferro suportado, preparados pela deposição das nanopartículas de óxido de ferro apresentaram um comportamento regular. Todas as áreas superficiais das amostras diminuíram, indicando que no meio reacional, o sólido sofreu coalescência de partículas e de poros.

Tabela 11- Áreas superficiais específicas dos suportes, antes (Sg) e após (Sg*) a desidrogenação do etilbenzeno.

Amostras	Sg (m²/g)	Sg* (m²/g)
LA	3	15
NB	1	3
TI	10	9
MG	21	18
ZR	11	12

Tabela 12- Áreas superficiais específicas dos catalisadores de óxido de ferro suportado, novos (Sg) e usados (Sg*), obtidos por impregnação de nitrato férrico (indicados pela letra F). Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR representam a lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia empregados como suportes.

Amostras	Sg (m²/g)	Sg* (m²/g)
FLA	3	4
FNB	3	3
FTI	8	9
FMG	28	22
FZR	28	30

Tabela 13- Áreas superficiais específicas dos catalisadores de óxido de ferro suportado, novos (Sg) e usados (Sg*), obtidos por deposição das nanopartículas (indicados pela letra NF). Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR representam a lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia empregados como suportes.

Amostras	Sg (m²/g)	Sg* (m²/g)
NFLA	8	3
NFNB	17	11
NFTI	102	9
NFMG	126	84
NFZR	37	32

4.5 Isotermas de adsorção e Determinação da distribuição do tamanho de poros

As isotermas de adsorção tanto dos suportes como dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico ou pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, foram típicas de sólidos macroporosos (tipo III), como mostrado na Figura 21 (e em anexo), com um “loop” de histerese do tipo H3 de acordo com a classificação da IUPAC, indicando a presença de mesoporos nos sólidos. O loop de histerese H3 está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fendas entre placas paralelas [27].

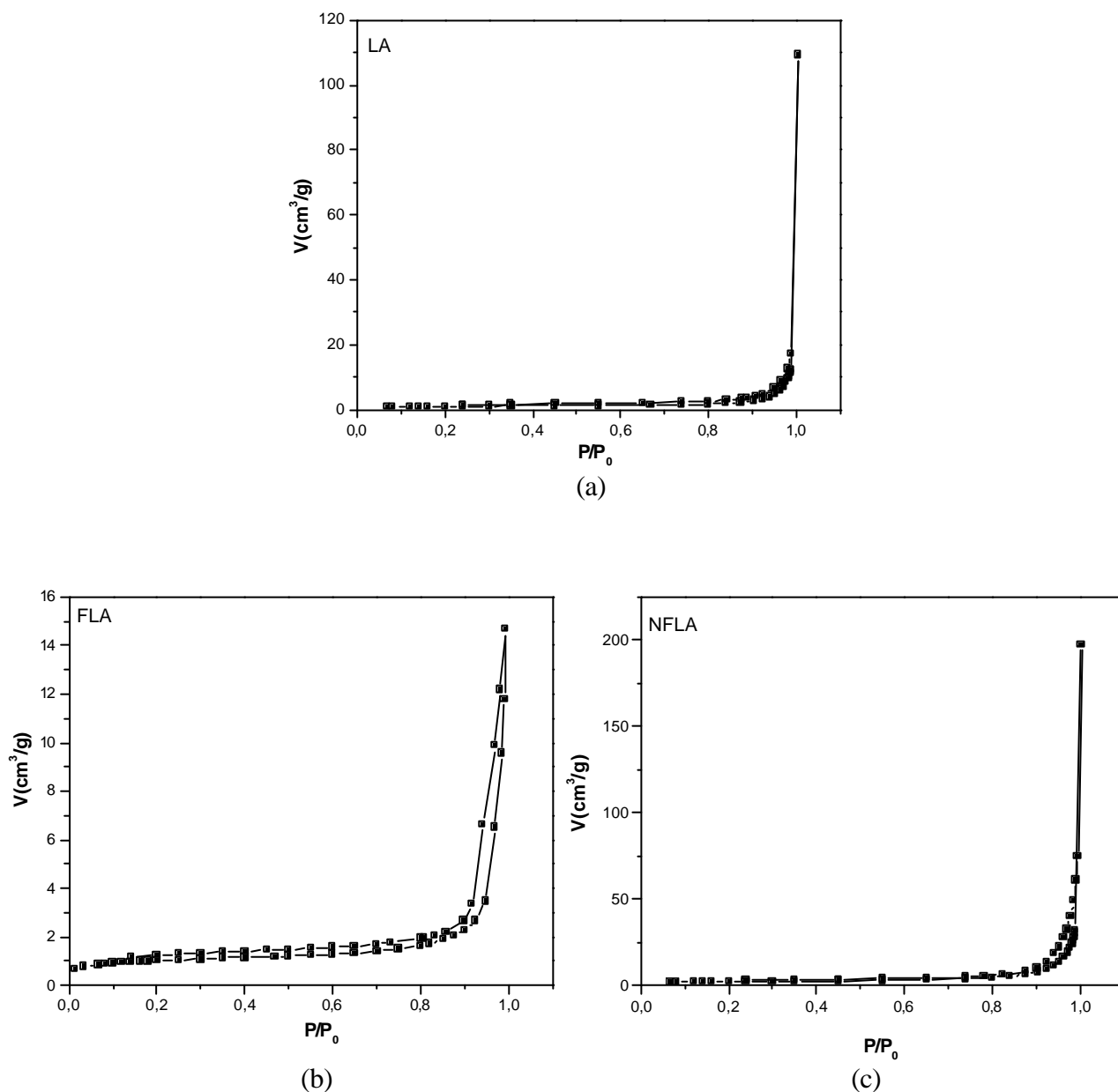


Figura 21- Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (a) do óxido de lantânio (LA) e dos catalisadores preparados, (b) pela impregnação da solução de nitrato férrico (FLA) e (c) pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro (NFLA).

A distribuição do tamanho de poros foi determinada por dessorção do método BJH. Os poros geralmente são classificados em três grupos, de acordo com seu diâmetro: macroporos (>50nm), mesoporos (2-50nm) e microporos (<2nm) [27]. Analisando a Figura 22, que mostra a distribuição do tamanho de poros das amostras de óxido de lantânio e dos catalisadores de óxido de ferro obtidos pelos dois métodos de preparação, observa-se que o suporte puro apresenta uma distribuição bimodal, com mesoporos de diâmetro entre 3-50nm, que corresponde um volume de

poros de $0,003\text{cm}^3/\text{g}$ e com uma pequena contribuição de macroporos de 50-100nm, que corresponde um volume adicional de $0,031\text{ cm}^3/\text{g}$. Nos catalisadores de óxido de ferro suportados, obtidos tanto pela impregnação da solução de nitrato férrico como pela deposição da suspensão das nanopartículas, se pode observar que houve um deslocamento na distribuição para a região dos mesoporos em relação ao suporte puro e este efeito é mais pronunciado na amostra preparada pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro suportada em óxido de lantânio(NFLA). Isto indica que o aumento da área superficial específica causado pela deposição das nanopartículas está principalmente associado ao tamanho de partícula.

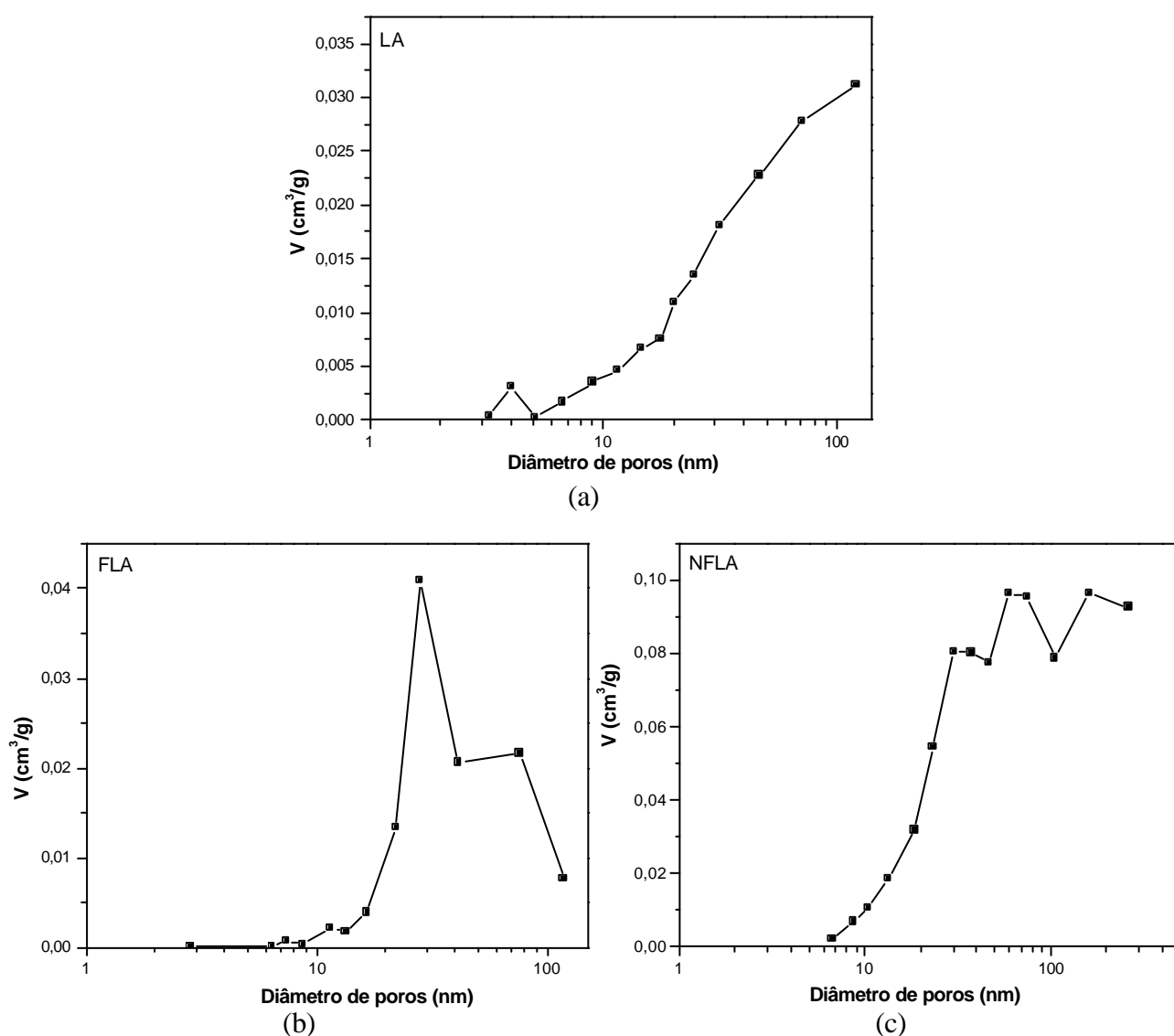
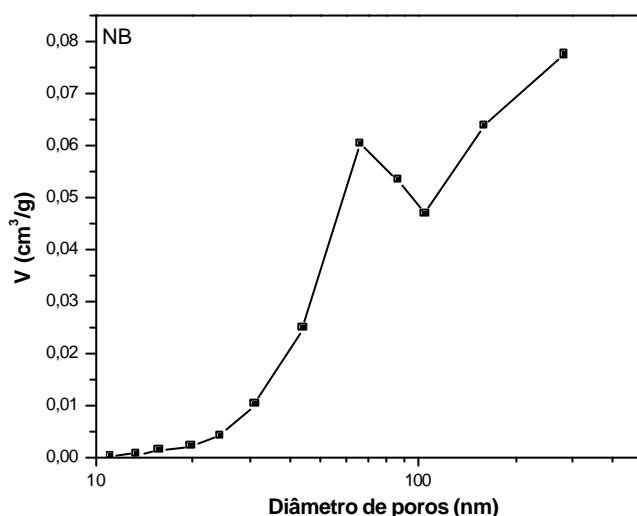
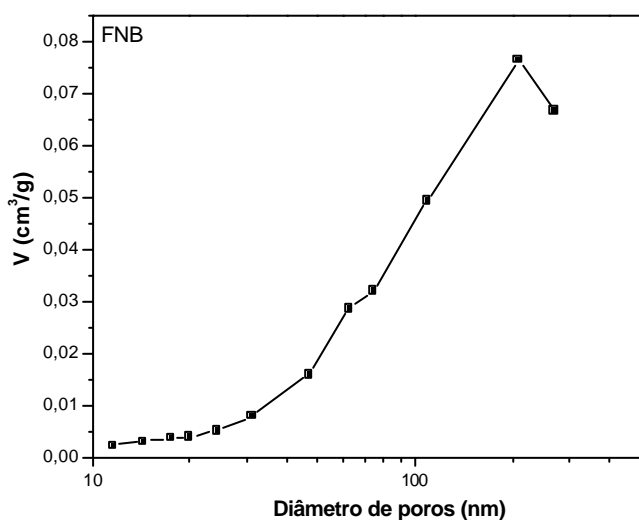


Figura 22- Distribuição do tamanho de poros do suporte, óxido de lantânio, LA (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FLA (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, NFLA (c).

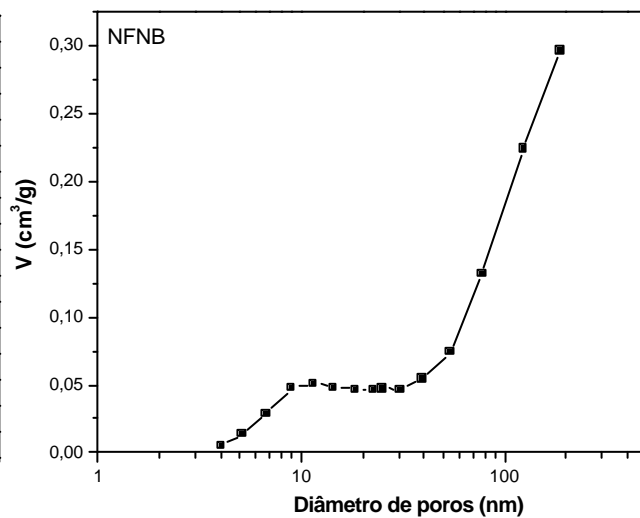
Na Figura 23, pode-se observar a distribuição do tamanho de poros das amostras contendo nióbio. O suporte puro, óxido de nióbio, apresenta uma distribuição de tamanho de poros bimodal, com mesoporos com diâmetro entre 11-43nm e uma contribuição maior dos macroporos com diâmetro entre 65-286nm. O catalisador de óxido de ferro suportado (FNB), preparado pela impregnação da solução de nitrato férrico, apresentou um comportamento similar ao suporte. Por outro lado, a amostra obtida pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro apresentou uma maior contribuição dos mesoporos.



(a)



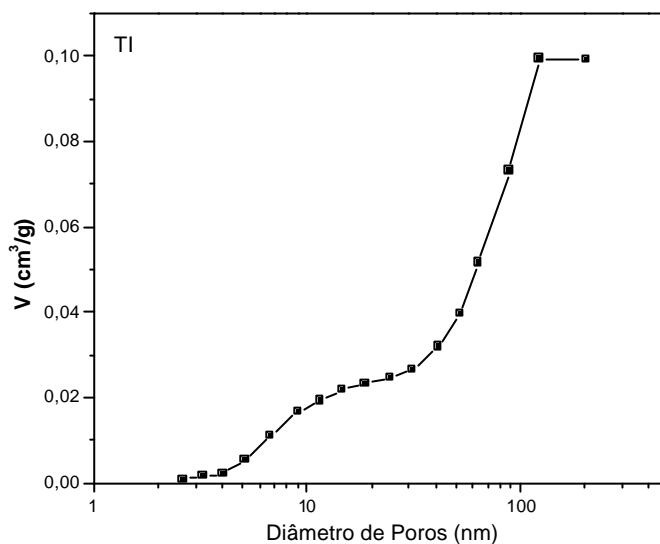
(b)



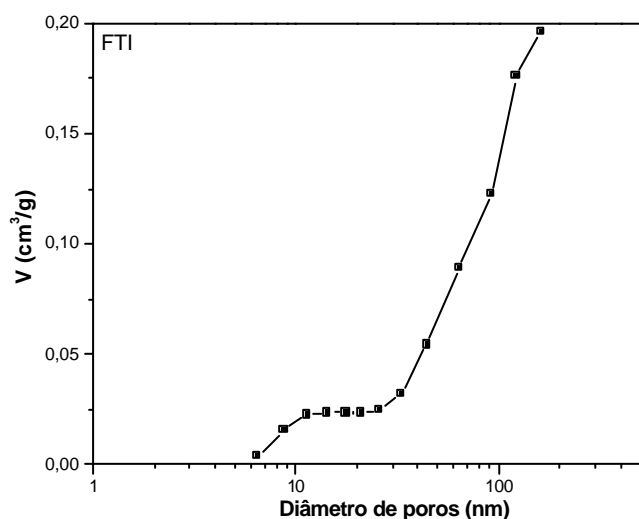
(c)

Figura 23- Distribuição do tamanho de poros do óxido de nióbio, NB (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FNB (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, NFNB (c).

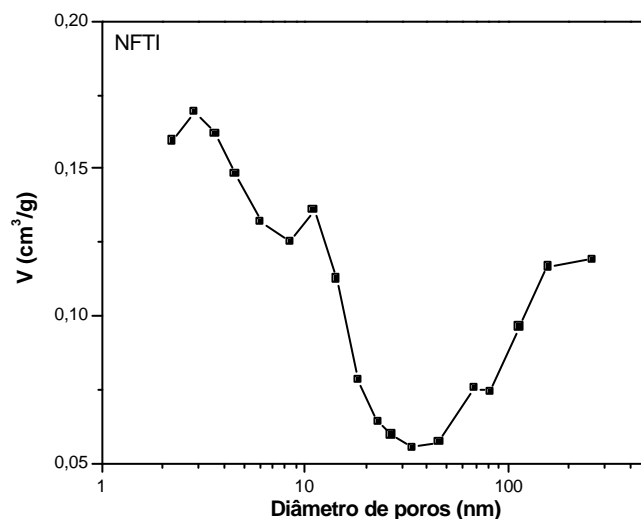
As amostras de óxido de titânio, tanto o suporte puro (TI) como os catalisadores de óxido de ferro suportados em óxido de titânio apresentaram uma distribuição de tamanho de poros na região de mesoporos e macroporos, sendo que os mesoporos possuíram uma contribuição maior na distribuição, como pode ser verificada na Figura 24.



(a)



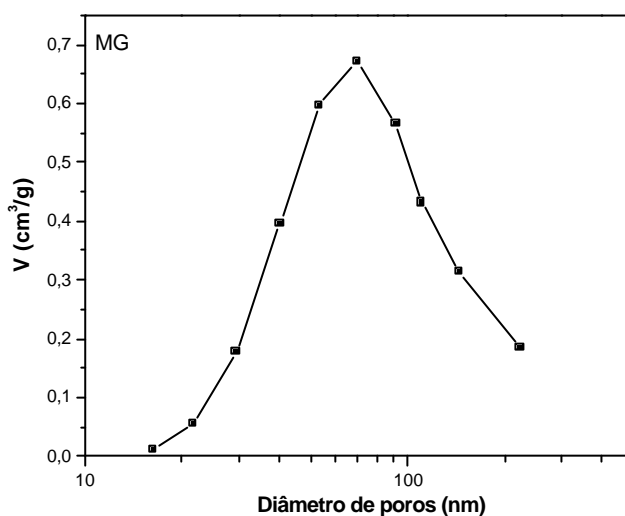
(b)



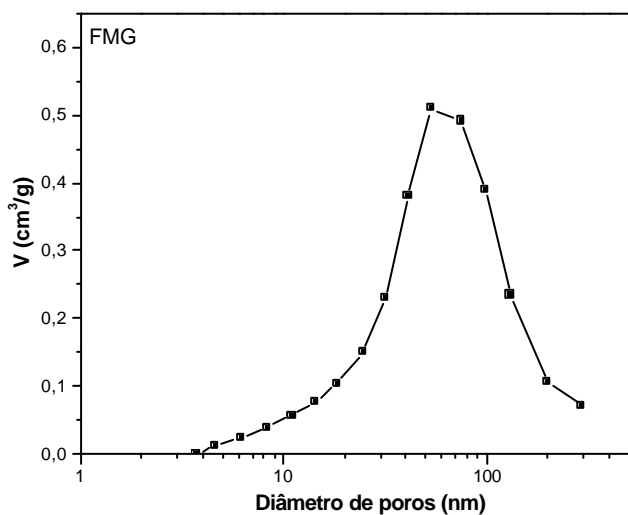
(c)

Figura 24- Distribuição do tamanho de poros do óxido de titânio, TI (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FTI (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, NFTI (c).

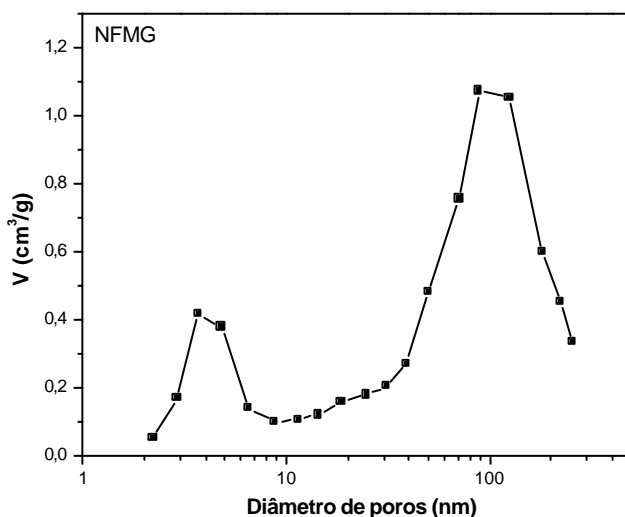
Na Figura 25, as amostras de óxido de magnésio (MG) e o catalisador de óxido de ferro suportado (FMG), preparado pela impregnação da solução de nitrato férrico apresentaram comportamento similar, em que a distribuição do tamanho de poros foi unimodal, com macroporos de diâmetro entre 51-224nm e 53-297nm, respectivamente. A Amostra NFMG, preparada pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro apresentou um pico bem definido entre 2-8 nm indicando uma maior contribuição dos mesoporos neste sólido.



(a)



(b)



(c)

Figura 25- Distribuição do tamanho de poros do óxido de magnésio, MG (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FMG (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, NFMG (c).

Analisando a Figura 26, as amostras de óxido de zircônio puro (ZR) e os catalisadores de óxido de ferro suportados preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro (FZR e NFZR), observa-se que os sólidos são macroporosos e mesoporosos, respectivamente. Os máximos da distribuição de tamanho de poros dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico como pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro foi de 32nm.

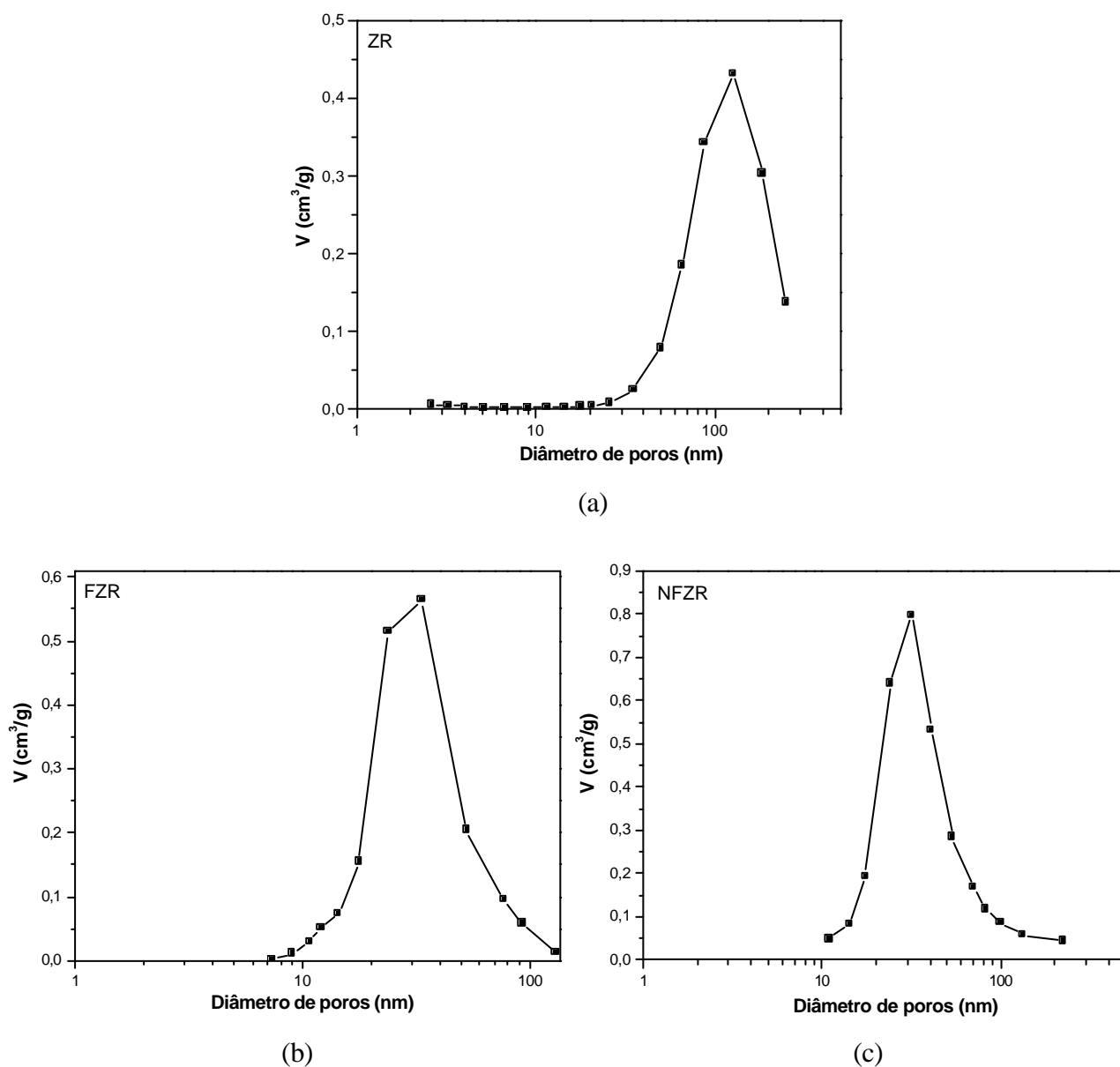


Figura 26- Distribuição do tamanho de poros do óxido de zircônio, ZR (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FZR (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, NFZR (c).

4.6 Redução Termoprogramada (TPR)

A figura 27 apresenta os perfis de redução dos suportes. A amostra de óxido de lantânio (LA) apresenta somente um pico de redução centrado em 636°C. O sólido à base de óxido de nióbio (NB) apresenta um pico de redução centrado em 894°C. A amostra de óxido de titânio (TI) apresenta somente o início do pico de redução a 487°C, indicando que a amostra se reduz completamente acima de 1000°C. A amostra de óxido de magnésio (MG) apresenta um pico de redução centrado em 318°C e outro que está na faixa de 400-850°C. A amostra de óxido de zircônio (ZR) apresenta dois picos de redução, o primeiro centrado em 665°C e o segundo centrado em 786°C. Esses resultados indicam que a reducibilidade aumenta na seqüência TI < NB < ZR < LA < MG.

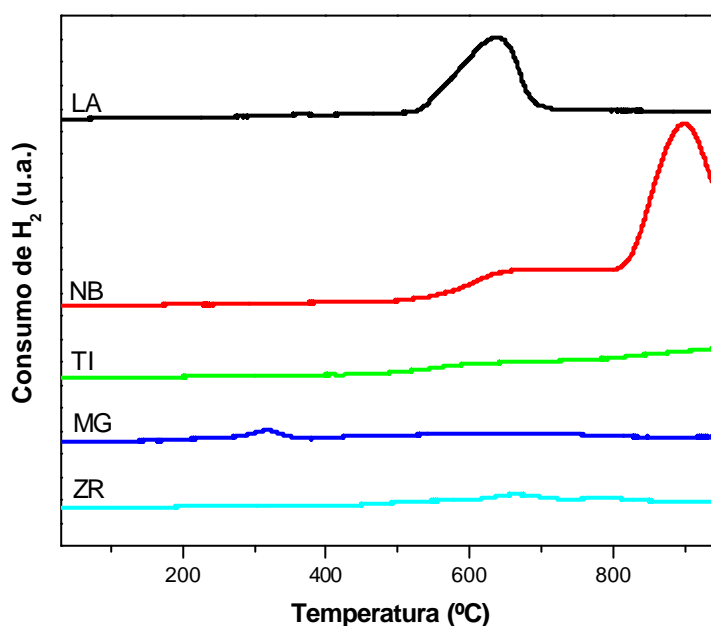


Figura 27 - Perfis de TPR dos suportes. LA, NB, TI, MG e ZR: óxido de lantânio, óxido de nióbio, óxido de titânio, óxido de magnésio e óxido de zircônio, respectivamente.

Os perfis de redução das amostras à base de óxido de ferro são mostradas nas Figuras 28 e 29, em que se observa curvas com diferentes perfis de redução do óxido de ferro, em função da concentração do óxido de ferro e da natureza do suporte.

A Figura 28 apresenta as amostras de óxido de ferro suportado, preparadas por impregnação da solução aquosa de nitrato férrico. A amostra à base de óxido de lantânio (FLA) apresentou uma curva com picos centrados em 490°C, 648°C e 783°C. O primeiro se deve à

redução das espécies Fe^{+3} a Fe^{+2} , enquanto os dois últimos picos se devem à redução das espécies Fe^{+2} a Fe^0 e aos processos relacionados ao suporte. O pico devido ao óxido de lantânio foi deslocado para uma temperatura de redução superior, quando comparado com o suporte puro (óxido de lantânio), indicando o aumento da interação metal-suporte.

A amostra de óxido de ferro suportada em óxido de nióbio (FNB) apresentou uma curva com dois picos de redução. O primeiro, a $527^{\circ}C$, se deve à redução da hematita magnetita, enquanto o segundo pico em temperaturas superiores um $700^{\circ}C$ pode ser atribuído à redução do suporte e das espécies Fe^{+2} em metálico de ferro. Este pico aparece deslocado para temperaturas superiores, em relação ao suporte (óxido de nióbio), indicando que a redução do suporte foi dificultada pelo óxido de ferro.

No caso da amostra de óxido de ferro suportado em óxido de titânio (FTI) obteve-se uma curva com um pico largo com dois ombros centrados em $602^{\circ}C$ e $760^{\circ}C$. O primeiro é atribuído à redução das espécies Fe^{+3} a Fe^{+2} , enquanto o segundo pico é a redução das espécies Fe^{+2} a Fe^0 .

A amostra de óxido de ferro suportada em óxido de magnésio (FMG) apresentou uma curva com dois picos de redução, um centrado em $381^{\circ}C$ e um pico largo na faixa de $430-1000^{\circ}C$. O primeiro pode ser atribuído à redução das espécies Fe^{+3} a Fe^{+2} e segundo do uma redução das espécies Fe^{+2} a Fe^0 . É provável que a redução do suporte tenha ocorrido simultaneamente com a redução das espécies Fe^{+2} . A comparação desta curva com aquelas do suporte mostra que a adição do ferro dificulta a redução da magnésia .

A amostra de óxido de ferro suportada em óxido de zircônio (FZR) apresenta picos centrados em $327^{\circ}C$ e $465^{\circ}C$, que são atribuídos à redução de Fe^{+3} a Fe^{+2} e Fe^{+2} a Fe^0 , respectivamente. O pico centrado em $465^{\circ}C$ também pode ser atribuído a forte interação metal-suporte, pois deslocou para temperatura inferior de redução do óxido de zircônio. Então os resultados indicam que a reducibilidade aumenta na seqüência FNB< FTI< FLA< FMG< FZR.

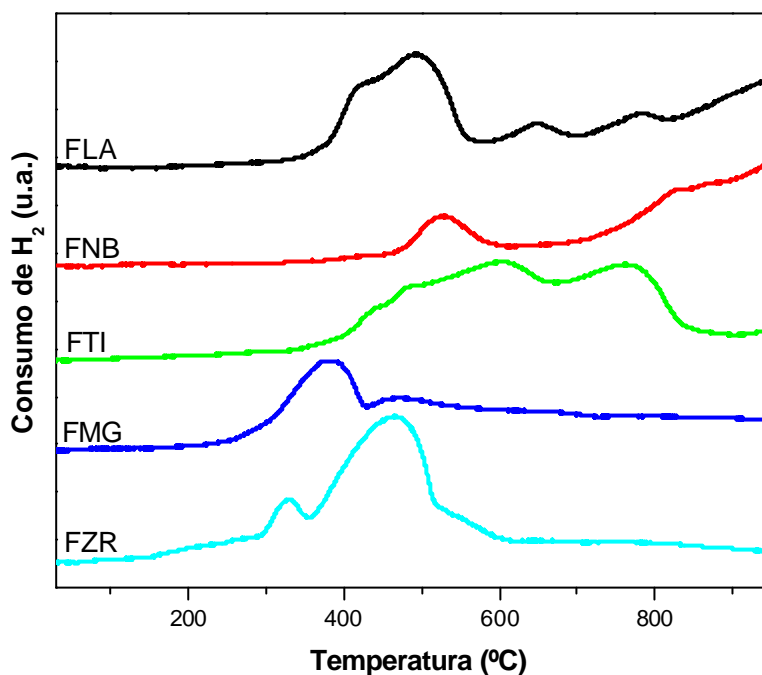


Figura 28 - Perfis TPR das amostras preparadas pela impregnação aa solução de nitrato férrico. Amostras FLA, FNB, FTI, FMG e FZR: óxido de ferro suportado em lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia.

A Figura 29 apresenta as curvas de redução das amostras de óxido de ferro suportadas, preparadas pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro. Como apresentaram de amostras o primeiro pico centrado em 300°C e os outros picos variaram de uma amostra para outra.

O material à base de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em óxido de lantânio (NFLA) apresentou uma curva com picos centrados em 315°C, 441°C e 858°C. O primeiro se deve a redução Fe^{+3} a Fe^{+2} , e o pico em 441°C se deve a redução Fe^{+2} a Fe^0 .

No caso das nanopartículas de óxido de ferro suportadas em óxido de nióbio (NFNB) obteve-se uma curva com picos de redução, na faixa de 175-370°C, que pode ser atribuído a redução das espécies Fe^{+3} a Fe^{+2} e um segundo pico a 427°C, pode ser atribuído a redução das espécies Fe^{+2} a Fe^0 , na superfície das partículas na faixa de 500-778°C. O pico pode ser atribuído a redução das espécies Fe^{+2} a Fe^0 em interação com o suporte.

A amostra de nanopartículas de óxido de ferro suportado em óxido de titânio (NFTI) apresentou picos na faixa de 189-330°C e outro centrado em 579°C. O primeiro é atribuído à

redução das espécies Fe^{+3} a Fe^{+2} , enquanto o segundo pico está relacionado à redução de espécies Fe^{+2} a Fe^0 .

A curva da amostra de nanopartículas de óxido de ferro suportada em óxido de magnésio (NFMG) apresentou três picos de redução centrados em 290°C, 361°C e 487°C. Os dois primeiros podem ser atribuídos à redução de espécies Fe^{+3} a Fe^{+2} e último à redução de espécies Fe^{+2} a Fe^0 . É provável que o último processo ocorra com a redução do suporte.

No caso da amostra de nanopartículas de óxido de ferro suportada em óxido de zircônio (NFZR) foram observados dois picos na curva de redução, que são atribuídos a redução das espécies Fe^{+3} a Fe^{+2} e das espécies Fe^{+2} a Fe^0 , respectivamente. O segundo pico, centrado em 410°C, foi deslocado para temperaturas inferiores em relação à temperatura de redução típica dos óxidos de ferro e de zircônio, o que pode ser atribuído à forte interação metal-suporte. Os resultados obtidos indicam que a reducibilidade aumenta na seqüência NFLA < NFZR < NFNB < NFMG < NFTI.

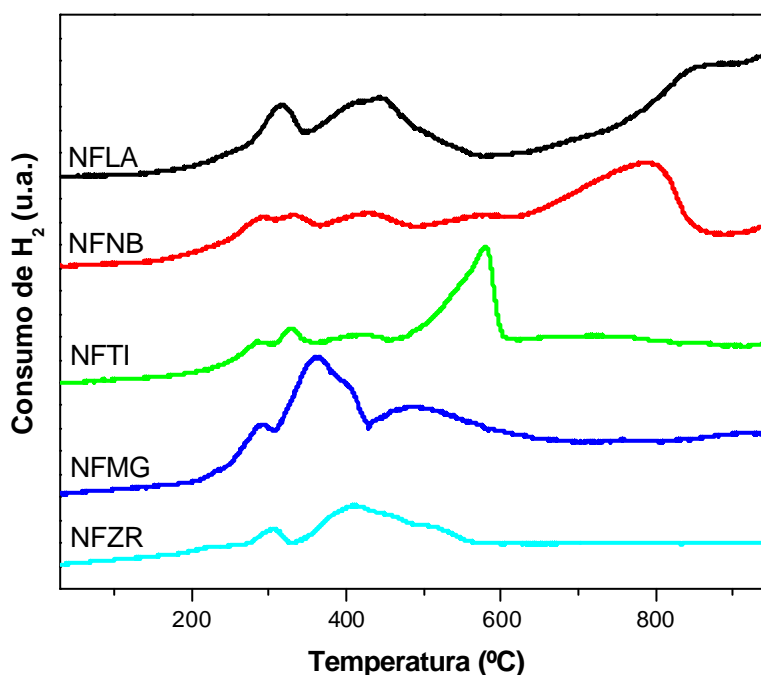


Figura 29 - Perfis de redução das amostras preparadas pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro. Nanopartículas de óxido de ferro suportadas em suportadas em óxido de lantânio, NFLA; suportadas em óxido de nióbio, NFNB; suportadas em óxido de titânio, NFTI; suportadas em óxido de magnésio, NFMG e suportadas em óxido de zircônio, NFZR.

4.7 Avaliação Catalítica

Os resultados de conversão em função do tempo de reação dos suportes e dos catalisadores são mostrados na Figura 30 e 31. No caso da lantânia observou-se uma queda na conversão nas primeiras 3 h de reação, ao final das quais atingiu-se valores estáveis. No caso da zircônia, houve uma queda ao longo da reação de modo que só foram alcançados valores estáveis após 5 h de reação. Os demais suportes apresentaram uma queda mais lenta, atingindo valores estáveis após cerca de 3 h de reação. A incorporação de óxido de ferro por impregnação de uma solução de nitrato férrico, esses materiais aumentaram a estabilidade dos catalisadores, exceto no caso do material à base de magnésia. Entretanto quando o óxido de ferro é incorporado por deposição de nanopartículas, apenas a estabilidade do sólido à base de lantânia é aumentada. Nos demais casos, a estabilidade decresce ou não é alterada. Os catalisadores de óxido de ferro suportados em óxido de magnésio e óxido de zircônio preparados, tanto pela impregnação da solução de nitrato férrico como pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro apresentaram as maiores conversões, sendo aqueles preparado pela deposição da suspensão das nanopartículas os mais eficientes.

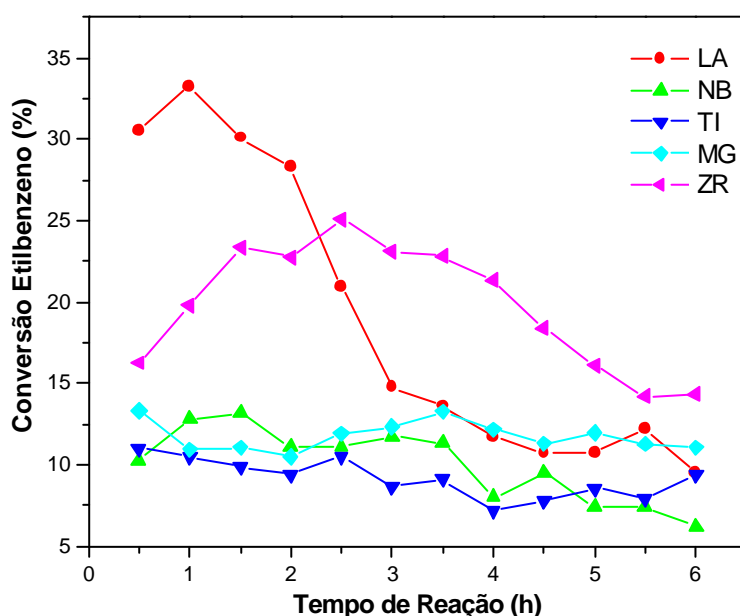


Figura 30 - Conversão do Etilbenzeno dos suportes.

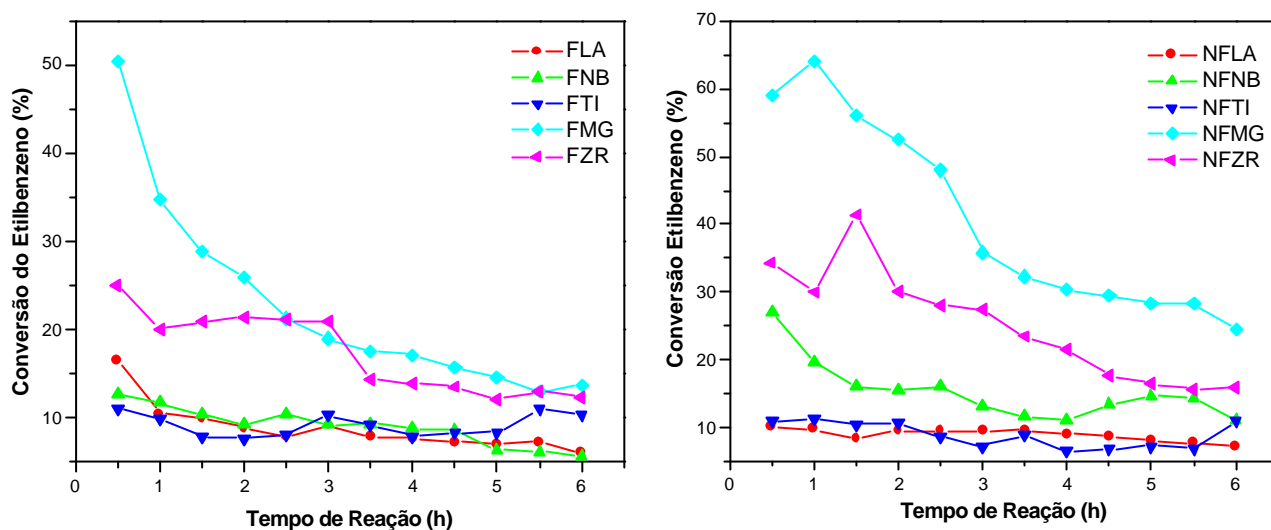


Figura 31 - Conversão do Etilbenzeno dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico (FLA, FNB, FTI, FMG e FZR) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro (NFLA, NFNB, NFTI, NFMG E NFZR).

As Tabelas 14, 15 e 16 mostram os resultados de conversão, atividade por grama de amostra, atividade por área superficial específica e seletividade a estireno, no estado estacionário. Nota-se que os suportes foram cataliticamente ativos e que a atividade aumentou na ordem NB < TI ~ LA < MG < ZR. A atividade por área superficial específica aumentou numa ordem distinta: LA < TI ~ MG ~ ZR < NB indicando que tanto a área superficial específica (fornecendo um maior número de sítios catalíticos) quanto a atividade do sítio (atividade de por área específica) contribuem atividade do catalisador. As seletividades dos sólidos também variaram em função da sua natureza e aumentaram na ordem NB < TI < LA ~ MG < ZR. Esses resultados podem ser explicados com base no caráter básico dos sólidos; é conhecido [17] que a desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono é afetada pela presença de sítios ácidos e básicos. Pode-se observar que a zircônia é o catalisador mais promissor para a desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono.

Suportando-se óxidos de ferro nesses materiais, por impregnação de solução aquosa de nitrato férrico, observa-se que as atividades catalíticas aumentaram no caso da titânia e da magnésia e diminuíram nos demais casos. Por outro lado, nota-se que as atividades por área superficial específica aumentou no caso do lantânio, diminuiu nos casos da magnésia e zircônia e permaneceram inalteradas no caso da nióbia e titânia ao se incorporar óxido de ferro aos sólidos.

No que se refere à seletividade, houve um aumento em todos os casos, exceto no material à base de lantânia.

Os materiais obtidos por deposição das nanopartículas de óxido de ferro apresentaram um comportamento distinto. Neste caso, a incorporação do óxido de ferro à lantânia e à titânia provocou uma diminuição da atividade catalítica, enquanto nos demais casos (nióbia, magnésia e zircônia) observou-se um aumento. Por outro lado, as atividades por área superficial específica diminuíram devido à incorporação das nanopartículas de óxido de ferro, exceto no caso do material à base de lantânia. A seletividade mostrou um comportamento similar.

A seletividade das amostras suportadas em óxido de magnésio apresentaram os melhores resultados, 93% e 96% respectivamente para as amostras preparadas pela impregnação da solução de nitrato férrico (FMG) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxidos de ferro (NFMG).

Tabela 14 - Conversão (C), atividade por grama de catalisador (a), atividade por área superficial específicas (a/Sg) e seletividade (S) dos suportes. Amostras LA, NB, TI, MG e ZR: lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia, respectivamente.

Amostras	C (%)	$a \times 10^3$ ($\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	$a/Sg \times 10^4$ ($\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	S (%)
LA	9,5	1,1	0,7	82
NB	6,2	0,7	2,3	64
TI	9,4	1,1	1,2	73
MG	11,1	2,5	1,4	84
ZR	14,4	1,6	1,3	86

Tabela 15 - Conversão (C), atividade por grama de catalisador (a), atividade por área superficial específicas (a/Sg) e seletividade (S) dos catalisadores obtidos pela impregnação da solução de nitrato férrico (F). Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR indicam lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia, respectivamente.

Amostras	C (%)	$a \times 10^3$ ($\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	$a/Sg \times 10^4$ ($\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	S (%)
FLA	6,1	0,7	1,8	74
FNB	5,7	0,6	2,0	78
FTI	10,5	1,2	1,3	80
FMG	13,7	1,6	0,7	93
FZR	12,4	1,4	0,4	91

Tabela 16- Conversão (C), atividade por grama de catalisador (a), atividade por área superficial específicas (a/Sg) e seletividade (S) dos catalisadores obtidos pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro (NF). Os símbolos LA, NB, TI, MG e ZR indicam lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia, respectivamente

Amostras	C (%)	$a \times 10^3$ (mol g⁻¹h⁻¹)	$a/Sg \times 10^4$ (mol m⁻²h⁻¹)	S (%)
NFLA	7,2	1,0	3,3	83
NFNB	11,1	1,3	1,2	86
NFTI	7,2	0,8	0,9	79
NFMG	24,6	2,8	0,3	96
NFZR	16,0	1,8	0,6	90

DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste trabalho foram obtidos sólidos à base de óxido de ferro suportados em óxido de lantânio, óxido de nióbio, óxido de titânio, óxido de magnésio e óxido de zircônio, empregando-se diferentes métodos de preparação: a impregnação de uma solução aquosa de nitrato férrico e a deposição das nanopartículas de óxido de ferro previamente preparadas. As concentrações de ferro foram, em geral, inferiores aos valores esperados, indicando que a incorporação de íons ferro depende da natureza do suporte, sugerindo diferentes afinidades do íon com os suportes. As amostras à base de magnésia, por outro lado, indicaram teores de ferro superiores aos nominais, sugerindo que ocorreu dissolução do suporte, durante a etapa de impregnação. Os baixos valores encontrados também podem ser atribuídos a uma dissolução ineficiente da amostra, durante a análise química.

Os resultados de análise térmica mostraram que os precursores dos catalisadores obtidos por impregnação são estáveis em temperaturas superiores a 400°C, com exceção daquele à base de lantânia e magnésia. No último caso, isto pode ser atribuído à dissolução e reprecipitação do suporte simultaneamente com o hidróxido de ferro, dificultando a formação do óxido de ferro, em concordância com trabalhos anteriores [57,67]. Por sua vez, o óxido de lantânio contendo ferro apresentou estabilidade em temperaturas superiores a 700°C.

Observou-se a formação de hematita nos catalisadores novos e magnetita nos catalisadores usados respectivamente, independente da natureza do suporte empregado ou do método de incorporação do ferro. Não se observou nenhuma outra fase contendo ferro e os suportes permaneceram inalterados durante a desidrogenação do etilbenzeno.

As áreas específicas dos sólidos variaram em função dos suportes e devido ao método de preparação. Os suportes apresentaram valores baixos entre 1-21m²/g como resultado da elevada temperatura de calcinação (750°C) e da natureza do suporte. A incorporação do ferro aos suportes, pelo método de impregnação conduziram a variações da área superficial específica em

função da natureza do suporte. Os catalisadores obtidos pela deposição das nanopartículas apresentaram aumentos significativos das áreas quando comparados aos suportes, que podem ser atribuídos ao pequeno tamanho de partículas.

Durante a desidrogenação do etilbenzeno, os suportes mantiveram as áreas superficiais específicas, indicando que eles são sólidos resistentes à sinterização. Os catalisadores de óxido de ferro suportados usados, obtidos pelos diferentes métodos de preparação, apresentaram uma diminuição da área superficial específica que pode estar relacionada com a transformação de hematita para magnetita, durante a reação. Essa transformação pode ser acompanhada por coalescência de partículas e/ou poros dos suportes.

A partir das isotermas de adsorção, os sólidos foram classificados como macroporosos, com uma contribuição de mesoporos. Nas amostras obtidas pela deposição das nanopartículas de óxido de ferro observou-se uma contribuição maior dos macroporos, em relação àqueles obtidos por impregnação da solução de nitrato férrico.

A reducibilidade dos materiais variou em função da natureza do suporte e do método de preparação. No caso dos suportes, a tendência à redução aumentou na ordem TI < NB < ZR < LA < MG, em concordância com dados da literatura [68-73]. Adicionando-se óxido de ferro a esses sólidos, pelo método de impregnação da solução aquosa de nitrato férrico a reducibilidade aumentou na ordem FNB < FTI < FLA < FMG < FZR. Por outro lado, depositando-se nanopartículas de óxido de ferro a reducibilidade dos materiais é alternada, crescendo na ordem NFLA < NFZR < NFNB < NFMG < NFTI.

Numa tendência geral, observou-se que as amostras de óxido de ferro suportadas, preparadas pela impregnação da solução aquosa de nitrato férrico são mais difíceis de reduzir que as amostras obtidas pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro. Isso indica que a interação metal-suporte é mais forte no primeiro caso.

Todos os sólidos foram cataliticamente ativos e seletivos na desidrogenação do etilbenzeno para a produção de estireno. Os suportes puros, com exceção do óxido de zircônio e óxido de magnésio, mostraram atividade mais baixa do que o catalisador comercial (α -Fe₂O₃ dopado com cromo e cério) $1,16 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. A seletividade, de todos os suportes puros foi menor do que aquela obtida com o catalisador comercial 90%.

Os materiais oriundos da impregnação da solução aquosa de nitrato férrico apresentaram os valores de atividade mais baixos que aqueles provenientes da deposição das nanopartículas de óxido de ferro previamente preparadas. No entanto, observou-se que esses materiais apresentaram maior resistência à redução, mantendo o catalisador numa fase altamente ativa

(hematita) à desidrogenação do etilbenzeno e seletiva ao estireno. Os catalisadores obtidos pela deposição das nanopartículas de óxido de ferro apresentaram uma atividade e área superficial específica superiores ao suporte, evidenciando que o efeito de tamanho de partícula favorece a reação de desidrogenação do etilbenzeno.

Todos os catalisadores de óxido de ferro suportados, obtidos pelos diferentes métodos de preparação, apresentaram propriedades catalíticas variadas, em função do suporte. Isso pode ser atribuído às propriedades ácido-base dos suportes. Os catalisadores de óxido de ferro suportados em óxido de magnésio e óxido de zircônio, independente do método de preparação, apresentaram as atividade e seletividade mais elevadas. A amostra de óxido de ferro suportada em óxido de magnésio, preparada pela deposição das nanopartículas, foi a mais ativa e seletiva, com atividade de $2,8 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e seletividade de 96%, que são valores superiores aos de uma amostra comercial ($a=1,2 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$; $S=90\%$). Esses resultados mostraram que as amostras preparadas pela deposição das nanopartículas de óxido de ferro foram as mais promissoras para serem empregadas na síntese de estireno.

CONCLUSÕES

- 6.1 Os métodos de impregnação de solução de nitrato férrico e de deposição de nanopartículas são adequados para a preparação de óxido de ferro (hematita) suportado em lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia. A quantidade de ferro incorporado depende, numa tendência geral, da natureza do suporte e do método de deposição do composto de ferro. Durante a desidrogenação do etilbenzeno, a hematita se transforma em magnetita, não havendo mudanças de fases do suporte.
- 6.2 As áreas superficiais específicas da lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia são baixas, como resultado da elevada temperatura de calcinação e da natureza do suporte. A incorporação do óxido de ferro a esses materiais causou uma variação neste parâmetro em função do método de preparação e da natureza do suporte. No caso dos materiais obtidos por deposição das nanopartículas, houve um aumento da área superficial específica, independente do suporte, o que pode ser atribuído ao pequeno tamanho das partículas de óxido de ferro. Durante a reação de desidrogenação do etilbenzeno, as áreas superficiais específicas dos suportes não foram alteradas, indicando que esses sólidos são resistentes à sinterização. Tanto os suportes como os catalisadores de óxido de ferro suportados são sólidos macroporosos com contribuição de mesoporos, independente dos diferentes métodos de preparação e da natureza dos distintos suportes.
- 6.3 Óxidos de ferro suportados sobre lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia apresentaram diferentes resistências à redução, em função da natureza do suporte e do método de incorporação do composto de ferro. De modo geral, a impregnação da solução aquosa de nitrato férrico conduz a sólidos mais resistentes à redução, quando comparados àqueles obtidos por deposição de nanopartículas de óxido de ferro.

- 6.4 Os óxidos de lantânio, de nióbio, de titânio, de magnésio, e de zircônio são ativos na reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono e seletivos a estireno. A incorporação de óxido de ferro a esses materiais aumenta a atividade, seletividade e estabilidade, numa tendência geral. Quando a incorporação do óxido de ferro é conduzida por deposição de nanopartículas desse composto, há uma tendência em melhorar estas propriedades.
- 6.5 Entre os suportes estudados (lantânia, nióbia, titânia, a magnésia e a zircônia) conduzem aos catalisadores mais eficientes, independente da presença do óxido de ferro ou do método empregado para a incorporação desse composto. A amostra de nanopartículas de óxido de ferro suportada em óxido de magnésio, preparada pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro é a mais ativa ($2,8 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) e seletiva a estireno (96%) na reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono. Sua atividade e seletividade são superiores as de um catalisador comercial, à base de óxido de ferro e contendo óxido de cério e de potássio ($a=1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $S=90\%$).

PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem a condução de novos estudos, tais como:

- 7.1 Avaliar a estabilidade do catalisador mais ativo por meio de testes de longa duração.
- 7.2 Propor o mecanismo da reação sobre o catalisador mais ativo.
- 7.3 Investigar as variáveis de preparação, tais como concentração das nanopartículas, tempo de contato, volume da suspensão por grama de suporte e a temperatura de calcinação, para se obter os catalisadores de nanopartículas de óxido de ferro suportados.
- 7.4 Investigar a influência da acidez dos sólidos obtidos sobre a atividade e seletividade catalíticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Página eletrônica: site: <http://www.quimica.com.br/revista/qd393/atualidades4.htm> em 01/10/2005
- [2] Cavani, F; Trifirò, F. Alternative processes for the production of styrene. *Applied Catalysis A: General* 133 (1995) pp219-239.
- [3] Lee E.H. Iron oxide catalysts for dehydrogenation ethylbenzene in the presence of steam. *Catalysis. Reviews*, 8(2) (1973) 285-305.
- [4] Meima, G. R.; Menon, P. G. Catalyst deactivation phenomena in styrene production. *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 239-245.
- [5] 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 Letters* 58 (1999) 59–62.
- [6] G. A. Somorjai, Y. G. Borodko. Research in Nanosciences – Great Opportunity for Catalysis Science. *Catalysis Letters*, 76 (2001) 1 1-5
- [7] Sun, Y.-k.; Ma, M.; Zhang, Y.; Gu, N. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 245 (2004) 15–19
- [8] James D.H., Castor W.M. in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A25*, 5 edição Completely Revised Edition, (1994), pp.329-344.
- [9] Farrauto, R. J.; Bartholomew, C. H. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. Blackie Academic & Professional. London. 1997. p. 460
- [10] Badstube, T.; Papp, H.; Dziembaj, R.; Kustrowski, P. Screening of catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide. *Applied Catalysis A: General* 204 (2000) pp153-165
- [11] Mimura, N.; Takahara, I.; Saito, M.; Hattori, T.; Ohkuma, K.; Ando, M. Dehydrogenation of ethylbenzene over oxide-based catalyst in the presence of carbon dioxide. *Catalysis Today*, 45 (1998) 61-64.
- [12] Park, M-S.; Vislovskiy V. P.; Chang, J-S.; Shul, Y-G.; Yoo, J. S.; Park, S-E. Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide: promotional effect of antimony in supported vanadium-antimony oxide catalyst. *Catalysis Today* 87 (2003) pp 205-212.

- [13] Wu, J.C.S.; Gerdes, T.E.; Pszczolkowski, J.L.; Bhave, R.R.; Liu, P.K.T. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene using commercial ceramic membranes as reactors. *Separ. Sci. Technol.* 25(13-15) (1990) 1489.
- [14] She, Y.; Han, J.; Ma, Y.H. Palladium membrane reactor for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene *Catalysis Today* 67 (2001) pp 43–53.
- [15] Fernandes, M. Tese de Doutorado, Universidade da Bahia, 2001.
- [16] Carja, G.; Nakamura, R.; Aida, T.; Niiyama, H. Mg–V–Al mixed oxides with mesoporous properties using layered double hydroxides as precursors: catalytic behavior for the process of ethylbenzene dehydrogenation to styrene under a carbon dioxide flow. *Journal of Catalysis*, 218 (2003) pp 104–110.
- [17] Sato, S.; Ohhara, M.; Sodesawa, T.; Nozaki, F. Combination of Ethylbenzene Dehydrogenation and Carbon Dioxide Shift-Reaction over a Sodium Oxide/ Alumina Catalyst. *Applied Catalysis*, 37 (1988) pp 207-215.
- [18] 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 Letters* 58 (1999) pp 59–62.
- [19] Sun, A.; Qin, Z.; Wang, J. Reaction coupling of ethylbenzene dehydrogenation with water-gas shift. *Applied Catalysis A: General* 234 (2002) pp 179-189.
- [20] Sun, A.; Qin, Z.; Wang, J. Ethylbenzene dehydrogenation in the presence of carbon dioxide over alumina supported catalysis. *Catalysis Today* 93-95 (2004) pp 273-279.
- [21] Ye, X.; Ma, N.; Hua, W.; Yue, Y.; Miao, C.; Xie, Z.; Gao, Z. Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO_2 over catalysis prepared from hydrotalcite-like precursors. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 217 (2004) pp 103-108.
- [22] Ohishi, Y.; Kawabata, T.; Shishido, T.; Takaki, K.; Zhang, Q.; Wang, Y.; Takehira, K. Dehydrogenation of ethylbenzene with CO_2 over Cr-MCM-41 catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: 230* (2005) pp 49-58.
- [23] Park, J-N.; Noh, J.; Chang, J-S.; Park, S-E. Ethylbenzene to styrene in the presence of carbon dioxide over zirconia. *Catalysis Letters* 65 (2000) pp 75-78
- [24] Badstube, T.; Papp, H.; Kustrowski, P.; Dziembaj, R. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide on alkali-promoted Fe/active carbon catalysts. *Catalysis Letters* 55(3-4) (1998) pp 169-172.
- [25] Sakurai, Y., Suzaki, T.; Ikenaga, N.-O.; Suzuki, T. Dehydrogenation of Ethylbenzene with an activated carbon-supported vanadium catalyst. *Applied Catalysis A* 192 (2000) pp 281-288
- [26] Jurczyk, K.; Kania, W. Base Properties of Modified Alumina. *Applied Catalysis* 56 (1989) pp 253-261

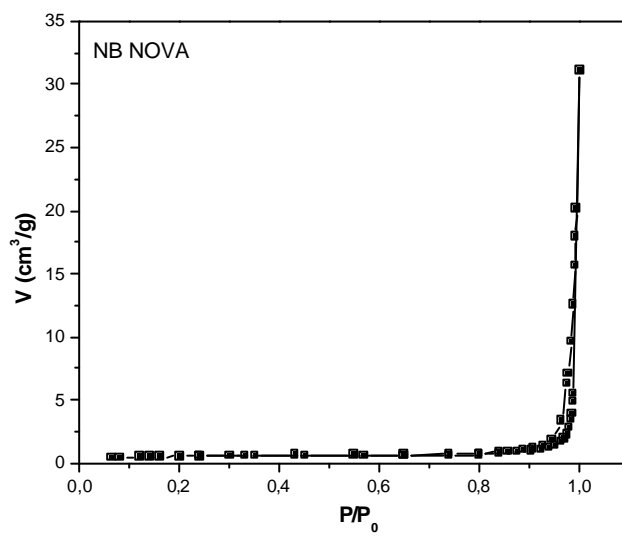
- [27] Figueiredo, J.; Ribeiro, F. R. *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989 pp 54
- [28] Perego, C.; Villa, P. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today* 34 (1997) pp 281-305
- [29] Jung, K. T.; Bell, A. The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zircônia. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 163 (2000) pp 27-42
- [30] Ionescu, A.; Allouche, A.; Aycard, J-P.; Rajzmann, M.; Hutschka, F. Study of γ -Alumina Surface Reactivity: Adsorption of Water and Hydrogen Sulfide on Octahedral Aluminum Sites. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) pp 9359-9366
- [31] Márquez, A.; Sanz, J. F. Adsorption of Pd atoms on γ -Al₂O₃: a density functional study of metal-support interactions. *Applied Surface Science* 238 (2004) pp 82-85
- [32] Mekhemer, G. A. H.; Balboul, B.A.A. Thermal genesis course and characterization of lanthanum oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 181 (2001) pp 19-29
- [33] Hadjiivanov, K. FTIR study of CO and NH₃ co-adsorption on TiO₂ (rutile). *Applied Surface Science* 135 (1998) pp 331-338
- [34] Tanabe, K.; Catalytic application of niobium compounds. *Catalysis Today* 78 (2003) 65-77.
- [35] Silver, J. *Chemistry of Iron*. Blackie Academic & Professional, London, pp 1-73, 1993
- [36] Shriver, D. F.; Atkins, P.W. and Langford, C.H., *Inorganic Chemistry*, 2^a ed., Oxford University Press, Oxford, pp146-372, 1994.
- [37] Souza, M. O. G. *Preparação e Caracterização de catalisadores de HTS dopados com cromo e cobre*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 1995.
- [38] Araujo, G. C. *Influência do Cobre na Formação e estabilidade da Fase Ativa em Catalisadores de HTS*. Dissertação de Mestrado, Universidade da Bahia, 1999.
- [39] Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, 4^a ed., Oxford, pp 456-457, 1975.
- [40] Pereira, A. L. C. *Efeito das Condições de Preparação do Óxido Sulfatado de Zircônio contendo Ferro*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2004.
- [41] Pauling, L.; Hendricks, S.B. The Crystal Structures of Hematite and Corundum. *J. Am. Chem. Soc.* 47-3 (1925) pp 781-790
- [42] Leconte, M. Na approach to the mechanisms of C-C bond formation and cleavage on the metal surfaces using model elementary reaction steps of organometallic chemistry. *Journal of Molecular Catalysis* 86 (1994) pp 205-220

- [43] Varela, M.C.R. S. Obtenção e Caracterização de (Hidr)óxidos de ferro. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1991.
- [44] Barbosa, M.N. Desidrogenação catalítica do etilbenzeno sobre óxidos de ferro contendo berílio. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia, 1995.
- [45] Pennok, G. S.; Flower, H. M.; Andew, S. P. S. The Mechanism of Formation of Ammonia Synthesis Catalysts. *Journal of Catalysis* 103 (1987) pp.01
- [46] Satterfield, C. N. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. Mcgraw-Hill Book Company. Ney York. 1980 pp187. Apud [43]
- [47] Cotton, F.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text*. 3^a ed. Interscience Publishers, 1972, pp-928-932
- [48] Bazan, J. C. *Química de Sólidos, Série Química Monografia 28*. OEA, Washington, 1984, pp93-99
- [49] Swaddle. T.W. *Inorganic Chemistry: Na Industrial and Environmental Perspective*. Academic Press, 1997.
- [50] Ohlweiler, O. A. *Química Inorgânica*. Vol.2, Editora Edgard Blücher LTDA, 1973, pp 520-528.
- [51] Pagina eletrônica: site: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Lant%C3%A2nio> em 21/05/2005.
- [52] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, 1984, pp 1107, 1437.
- [53] Kus, S.; Otremba, M.; Taniewski, M. The catalytic performance in the in oxidative coupling of methane and the surface basicity of La_2O_3 , Nd_2O_3 , ZrO_2 and Nb_2O_5 . *Fuel*, 82 (2003) 1331-1338.
- [54] *Mineração e Metalurgia* n° 32 Abril/2000: Área de Operações Industriais 2: Gerência Setorial 3.
- [55] Jehng, J-M; Turek, A. M.; Wachs, I.E. Surface modified niobium oxide catalyst: synthesis, characterization, and catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 83 (1992) 179-200.
- [56] Tanabe, K.; Okazaki, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. Review, *Applied Catalysis A: General* 133 (1995) 191-218.
- [57] Ghelamallah, M.; Kacimi, S.; Fertout, R. I Incorporation of barium in titanium oxide and lanthanum oxide. *Materials Letters* 59 (2005) 714–718
- [58] Spretz, R.; Marchetti, S. G.; Ulla, M. A.; Lombardo, E. A. Fe/MgO Formulations for the Catalytic Combustion of Methane. *Journal of Catalysis* 194 (2000) 167-174.

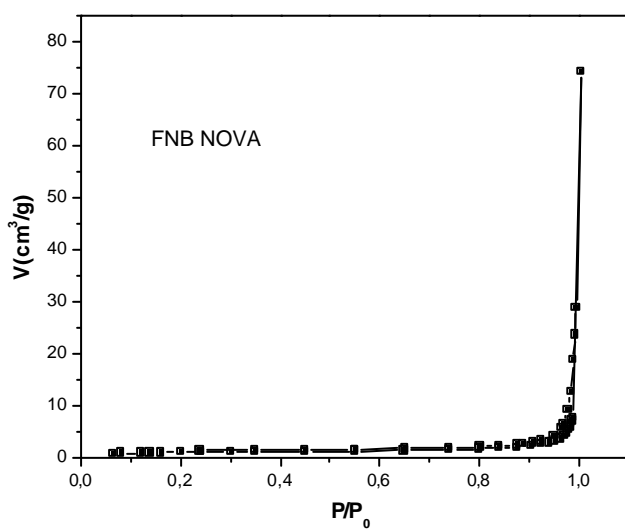
- [59] Batista, M. S.; Santos, R. K. S.; Assaf, E. M.; Assaf, J. M.; Ticianelli, E. A. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol. *Journal of Power Sources* 124 (2003) 99-103.
- [60] Dayang Wang, Zhiqiang Liu, Fengqi Liu, Xin Ai, Xingtong Zhang, Yaan Cao, Jianfeng Yu, Tonghao Wu, Yubai Bai, Tiejun Li, Xinyi Tang. Fe₂O₃/macroporous resin nanocomposites: Some novel highly efficient catalysts for hydroxylation of phenol with H₂O₂. *Applied Catalysis A: General* 174 (1998) 25-32
- [61] Gai, P. L.; Roper, R.; White, M. G. Recent advances in nanocatalysis research. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6 (2002) pp-401-406.
- [62]] P.C.Morais, Lima,E.C.D.; Rabelo,D.; Reis, A.C.; Pelegrini, F.. Magnetic resonance of magnetite nanoparticles dispersed in mesoporous copolymer matrix. *IEEE Trans. Magn.* 36 (2000) 5 3038-3040.
- [63] Morais, P.C.; Gonçalves, G.R.R.; Bakusis, A.F.; Skeff Neto, K.; Pelegrini,F. Experimental Evidence of Dimer Disruption in Ionic Ferrofluid: A Ferromagnetic Resonance Investigation . *J. Magn. Mater.* 2001, 225 84.
- [64] Ram S. Shukla and Rajendra P. Kinetic, mechanistic, and thermodynamic investigations on ferrofluid-catalyzed oxidation of L-ascorbic acid by hydrogen peroxide in acidic aqueous solution. *Pant. Journal of Colloid and Interface Science* 268 (2003) 168–172.
- [65] Ohlweiler, O. A. *Química analítica quantitativa vol.2*, Instituto Nacional do Livro, Rio de Janeiro, 1974.
- [66] Schwertmann, U; Cornell, R.M. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. VCH, 1991, pp.48
- [67] Gomes, E.; Breviglieri, S.; Marino, G.; Chierice, G. *Química Nova*, 18,1995, pp. 305-308.
- [68] Jung, K-D; Joo, O-S; Cho, S-H; Han, S-H. Catalytic wet oxidation of H₂S to sulfur on Fe/MgO catalyst. *Applied Catalysis A: General* 240, 2003, pp. 235-241.
- [69] S.K. Maity , M.S. Rana, B.N. Srinivas, S.K. Bej, G. Murali Dhar, T.S.R. Prasada Rao. Characterization and evaluation of ZrO₂ supported hydrotreating catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 153 2000 121–127.
- [70] D.L. Hoang; A. Dittmar; J. Radnik; K.-W. Brzezinka; K. Witke. Redox behaviour of La-Cr compounds formed in CrO_x/La₂O₃ mixed oxides and CrO_x/La₂O₃/ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 239 (2003) 95–110
- [71] Madani Ghelamallah; Soufi Kacimi; Radia Imane Fertout. Incorporation of barium in titanium oxide and lanthanum oxide. *Materials Letters* 59 (2005) 714–718.

- [72] Sakurai, Y., Suzaki, T.; Nakagawa, K.; Ikenaga N.-O.; Aota, H.; Suzuki, T. Dehydrogenation of Ethylbenzene over Vanadium Oxide-Loaded MgO catalyst: Promoting Effect of Carbon Dioxide. *Journal of Catalysis* 209 (2002) pp 16-24.
- [73] Komandur V.R. Chary; Gurram Kishan; Chinthala Praveen Kumar; Guggilla Vidya Sagar; J.W. Niemantsverdriet. Characterization and reactivity of vanadium oxide catalysts supported on niobia. *Applied Catalysis A: General* 245 (2003) 303–316.
- [74] H.Y. Wang; E. Ruckenstein. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: the effect of support. *Applied Catalysis A: General* 204 (2000) 143–152.

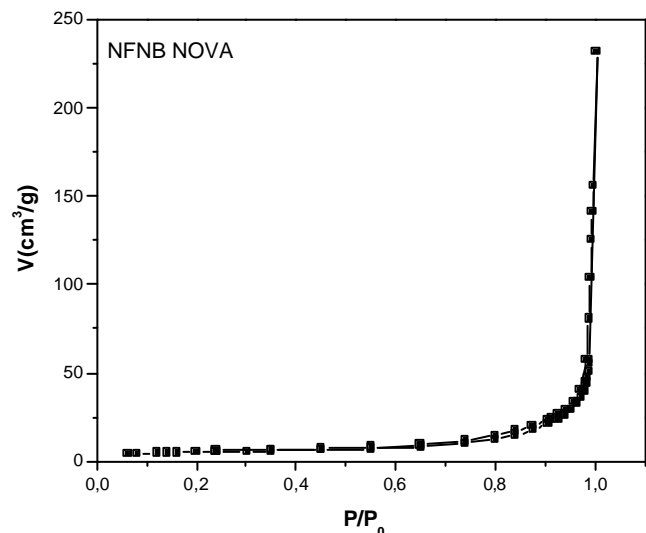
Anexos



(a)

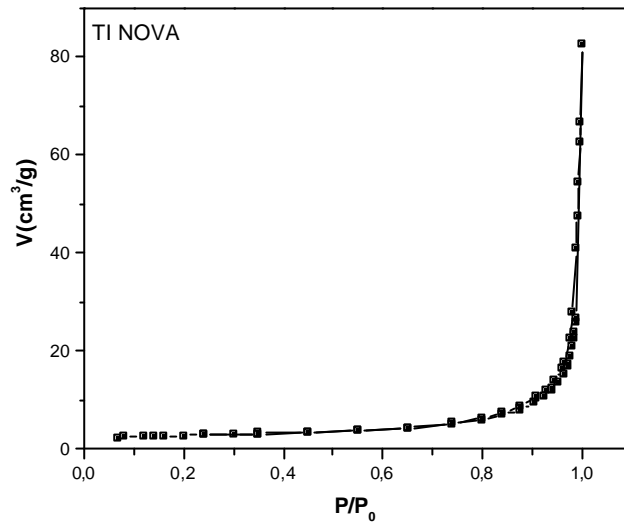


(b)

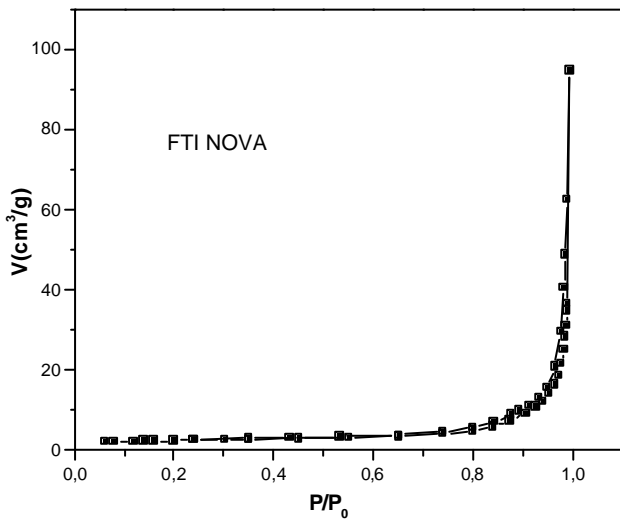


(c)

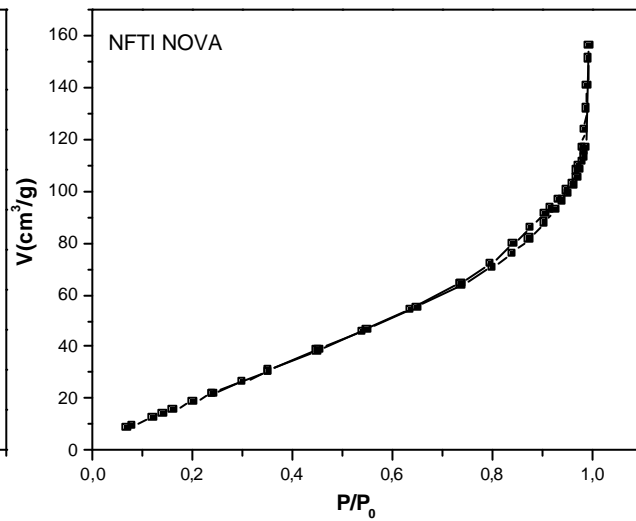
Figura 32- Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do óxido de nióbio, NB (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FNB (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, NFNB (c).



(a)

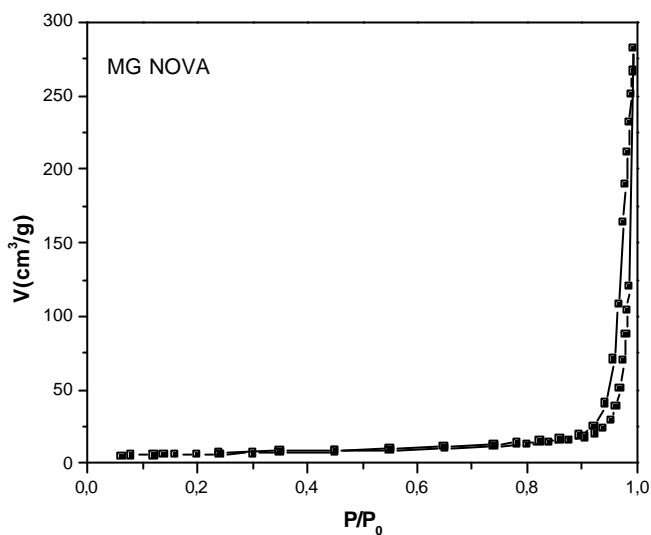


(b)

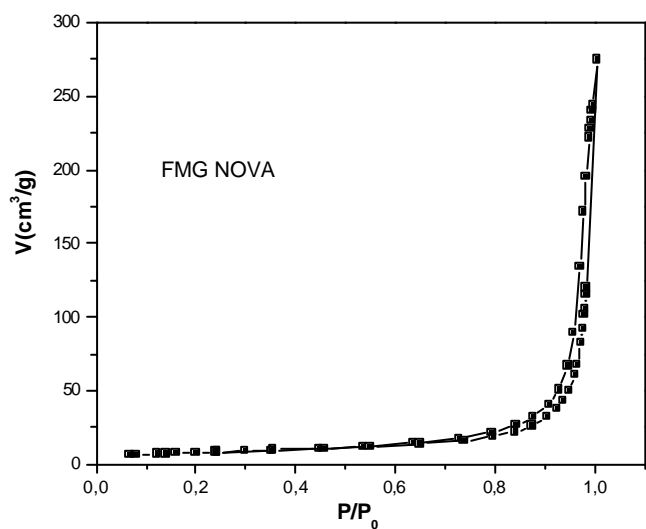


(c)

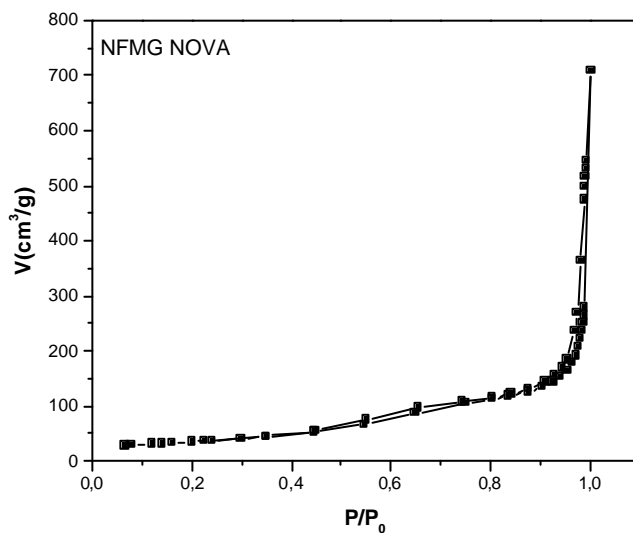
Figura 33- Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do óxido de titânio, TI (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FTI (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, NFTI (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 34- Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do óxido de magnésio, MG (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FMG (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, NFMG (c).

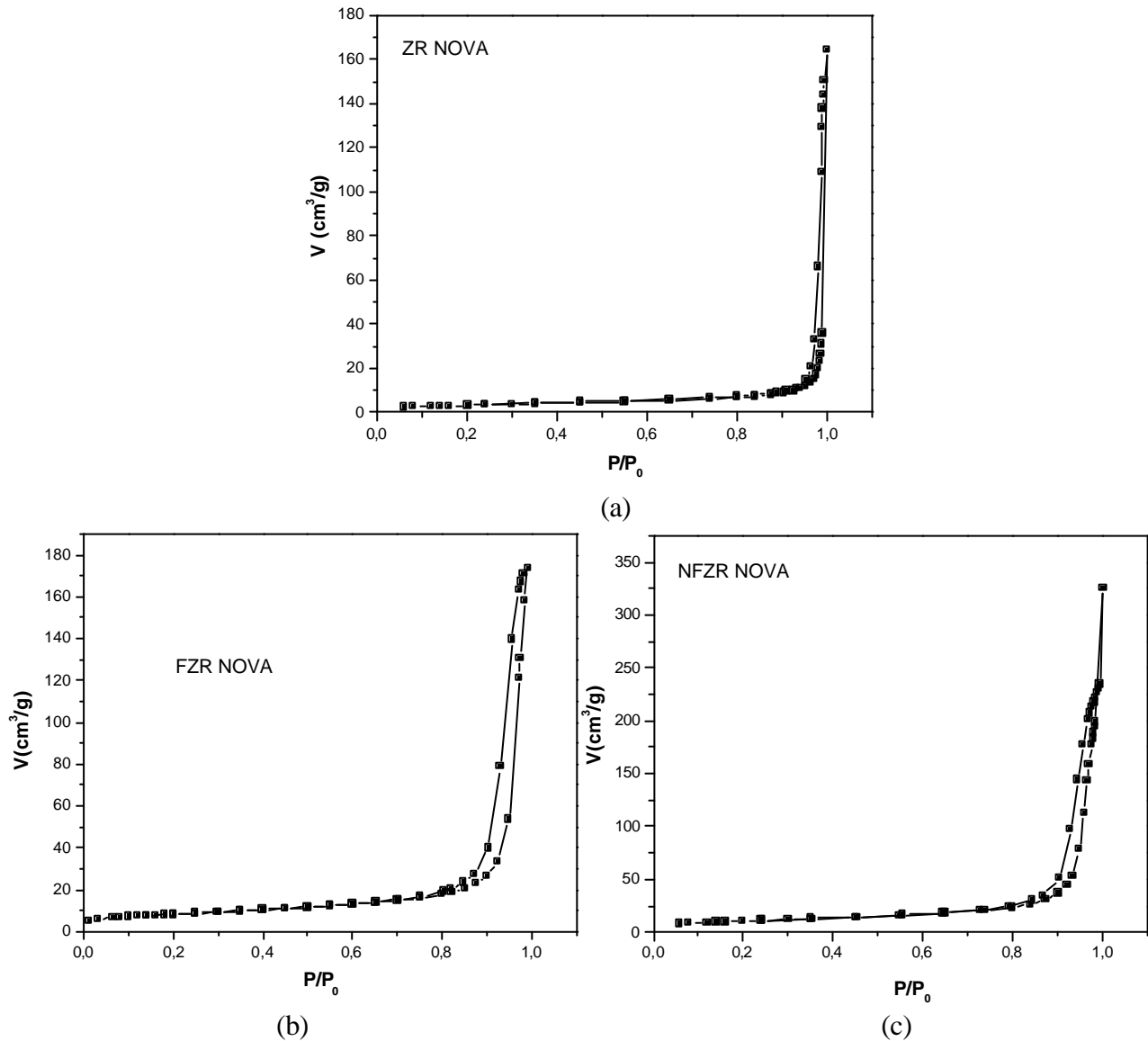


Figura 35- Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do óxido de zircônio, ZR (a) e dos catalisadores de óxido de ferro suportados, preparados pela impregnação da solução de nitrato férrico, FZR (b) e pela deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro, NFZR (c).